

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-148848

(P2002-148848A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)	
G 0 3 G 9/08	3 7 4	G 0 3 G 9/08	3 7 4	2 H 0 0 5
	3 7 5		3 7 5	2 H 0 7 7
9/087		9/10		
9/10		15/08	5 0 1 D	
審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 33 頁) 最終頁に続く				
(21) 出願番号	特願2000-341848 (P2000-341848)		(71) 出願人	000001270
(22) 出願日	平成12年11月9日 (2000.11.9)			コニカ株式会社
				東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
			(72) 発明者	大柴 知美
				東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
				会社内
			(72) 発明者	大村 健
				東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
				会社内
			(72) 発明者	山之内 貴生
				東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
				会社内
			最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー、静電荷像現像剤、現像方法、画像形成方法及び画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、使用環境の温湿度の影響を受けず、長期に亘って使用しても画像濃度の低下やカブリの発生等の画像欠陥を生じない静電荷像現像用トナー、静電荷像現像剤、現像方法、画像形成方法、画像形成装置の提供。

【解決手段】 樹脂、着色剤、及び外部添加剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、前記外部添加剤の少なくとも1つがシリカ内包酸化チタン粒子であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂、着色剤、及び外部添加剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、前記外部添加剤の少なくとも1つがシリカ内包酸化チタン粒子であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 前記シリカ内包酸化チタン粒子のシリカと酸化チタンの構成比がシリカ100質量部に対し、酸化チタン5～40質量部であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 前記シリカ内包酸化チタン粒子が疎水化剤で表面処理され、E S C Aによる測定で、チタン原子の濃度が0.02～5atm%であることを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 30℃80%RH環境下において、前記シリカ内包酸化チタン粒子の体積固有抵抗が $10^{11} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 、水分含有量が0.3～1.3質量%であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 前記シリカ内包酸化チタン粒子の一次平均粒径が11～120nm、BET値が40～200g/m²、疎水化度が40～80%であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 トナー粒子の形状係数の変動係数が16%以下で、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項7】 トナー粒子の形状係数が1.0～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項8】 形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項9】 トナー粒子の形状係数の変動係数が16%以下であることを特徴とする請求項8に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項10】 角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項11】 前記トナー粒子の個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であることを特徴とする請求項10に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項12】 トナー粒子の個数平均粒径が3～8μmであることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項13】 トナー粒子の粒径をD(μm)とするとき、自然対数lnDを横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示す

2

ヒストグラムにおける最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m_1)と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m_2)との和

(M)が70%以上であることを特徴とする請求項1～12いずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項14】 重合性単量体を水系媒体中で重合せしめて得られることを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項15】 樹脂粒子を水系媒体中で会合させて得られることを特徴とする請求項1～14のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項16】 樹脂が多段重合法により得られる複合樹脂粒子であり、該複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着して得られるトナーであって、該複合樹脂粒子の最外層以外の領域に離型剤が含有されていることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項17】 体積平均粒径12～100μmの磁性キャリアとトナーを含有する静電荷像現像剤において、該トナーが請求項1～16のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーであることを特徴とする静電荷像現像剤。

【請求項18】 現像剤担持体上に形成された現像剤層と静電潜像担持体とを接触させて静電潜像を現像する現像方法において、該現像剤に請求項17に記載の静電荷像現像剤を用いることを特徴とする現像方法。

【請求項19】 現像剤担持体或いは静電潜像担持体のいずれか一方が弾性を有し、押圧規制部材によって現像剤担持体上の現像剤の搬送量を制御する現像方法において、前記押圧規制部材の押圧力が10N/m～100N/mの範囲にあり、現像剤に用いるトナーが請求項1～16のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーであることを特徴とする現像方法。

【請求項20】 トナーとキャリアを含有する現像剤を0.3～10.0mg/cm²の搬送量で現像剤担持体により現像領域に搬送し、現像剤担持体に対向する静電潜像を形成した静電潜像形成体上に、トナーのみを飛翔させて顕像化する現像方法において、該トナーが請求項1～16のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーであることを特徴とする現像方法。

【請求項21】 請求項18～20のいずれか1項に記載の現像方法を用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項22】 静電潜像形成体上に形成された静電潜像をトナーを含有する現像剤により現像し、該静電潜像形成体上のトナー像を転写材に転写したのち、静電潜像形成体上に残留したトナーをクリーニングし、該クリーニングで回収されたトナーを現像器に搬送するトナーリサイクルを行う画像形成方法において、該トナーが請求項1～16のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーであることを特徴とする画像形成方法。

(3)

3

【請求項23】 請求項21又は22に記載の画像形成方法を用いることを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電子写真用等に用いられる静電荷像現像用トナー（以後、単にトナーとも云う）、特には無機微粒子の一種である酸化ケイ素（シリカ）を外部添加剤として用いたトナー、静電荷像現像用現像剤（以後、単に現像剤とも云う）、現像方法、画像形成方法、画像形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来静電荷像現像用トナーを用いた電子写真方式の画像形成方法としては簡便さの観点より磁気ブラシ等を用いた乾式現像方式が一般に用いられている。上記現像方式においては、静電潜像形成体（以後、電子写真感光体、或いは単に、感光体とも云う）表面に静電潜像を形成し、該静電潜像を磁気ブラシ等を用いてトナー現像し、得られたトナー像を静電転写等の手段を用いて転写材上に転写し、最後に熱ロール等の手段を用いトナーを転写材上に定着させ永久画像とする。静電潜像形成体上に転写されずに残留したトナーはブレードクリーニング等の手段により廃トナーとして除去される。

【0003】 この方式では、高画質の観点から、トナーの粒径を小粒径化することが望まれている。この小粒径化されたトナーでは、表面積が増加することにより、水分の吸着などが増加し、いわゆる使用環境の変動に応じて帯電性の变化などが増大するために、画像を安定して形成することが困難になっている。

【0004】 また、電子写真用トナーには着色粒子に対して無機微粒子などの外部添加剤を添加することで、帯電性や流動性の付与がなされている。この無機微粒子として疎水性酸化チタンが環境依存性を軽減するものとして、例えば特開昭59-52255号、同62-129861号、特開平5-188633号、同6-11886号、同6-75430号、同7-230179号等の各公報に既に種々記載されている。

【0005】 しかし、小粒径トナーを長期に亘って使用した場合には、トナー表面に対する無機微粒子の埋没などが発生し、その無機微粒子の効果を安定して維持することができないのが現状である。

【0006】 また、最近では廃棄物をなくす観点から、クリーニングされた廃トナーを再び現像に供給するトナーリサイクル方式が重要視されるようになった。しかし、廃トナーを現像にリサイクルして使用する場合には、特にクリーニング部から現像部へトナーを回収／搬送する機構があり、この搬送などのストレスを受けて無機微粒子の埋没が促進されやすくなっている。その無機微粒子が埋没されたトナーは表面の状態が無機微粒子の影響を大きく受けることとなり、結果として環境変動により、吸着される水分量が大きく変動することとなるた

4

め、使用環境が変わることで帯電性の变化が拡大され、画像濃度の変動やカブリの発生等の問題が生ずる。

【0007】 以上のように、環境の変動を受けずに長期に亘って安定した画質を維持できるトナーが望まれている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、使用環境の温湿度の影響を受けず、長期に亘って使用しても画像濃度の低下やカブリの発生等の画像欠陥を生じない静電荷像現像用トナー、静電荷像現像剤、現像方法、画像形成方法、画像形成装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記の目的は下記構成により達成される。

【0010】 1. 樹脂、着色剤、及び外部添加剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、前記外部添加剤の少なくとも1つがシリカ内包酸化チタン粒子であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0011】 2. 前記シリカ内包酸化チタン粒子のシリカと酸化チタンの構成比がシリカ100質量部に対し、酸化チタン5～40質量部であることを特徴とする前記1に記載の静電荷像現像用トナー。

【0012】 3. 前記シリカ内包酸化チタン粒子が疎水化剤で表面処理され、E S C Aによる測定で、チタン原子の濃度が0.02～5atm%であることを特徴とする前記1又は2に記載の静電荷像現像用トナー。

【0013】 4. 30℃80%RH環境下において、前記シリカ内包酸化チタン粒子の体積固有抵抗が $10^{11} \sim 10^{14} \Omega \text{ cm}$ 、水分含有量が0.3～1.3質量%であることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0014】 5. 前記シリカ内包酸化チタン粒子の一次平均粒径が11～120nm、BET値が40～200g/m²、疎水化度が40～80%であることを特徴とする前記1～4のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0015】 6. トナー粒子の形状係数の変動係数が16%以下で、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であることを特徴とする前記1～5のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0016】 7. トナー粒子の形状係数が1.0～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であることを特徴とする前記1～6のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0017】 8. 形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であることを特徴とする前記1～6のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0018】 9. トナー粒子の形状係数の変動係数が16%以下であることを特徴とする前記8に記載の静電荷

(4)

5

像現像用トナー。

【0019】10. 角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であることを特徴とする前記1～9のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0020】11. 前記トナー粒子の個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であることを特徴とする前記10に記載の静電荷像現像用トナー。

【0021】12. トナー粒子の個数平均粒径が3～8 μm であることを特徴とする前記1～11のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0022】13. トナー粒子の粒径をD (μm) とするとき、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおける最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_1) と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_2) との和

(M) が70%以上であることを特徴とする前記1～12いずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0023】14. 重合性単量体を水系媒体中で重合せしめて得られることを特徴とする前記1～13のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0024】15. 樹脂粒子を水系媒体中で会合させて得られることを特徴とする前記1～14のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0025】16. 樹脂が多段重合法により得られる複合樹脂粒子であり、該複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析/融着して得られるトナーであって、該複合樹脂粒子の最外層以外の領域に離型剤が含有されていることを特徴とする前記1～5のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0026】17. 体積平均粒径12～100 μm の磁性キャリアとトナーを含有する静電荷像現像剤において、該トナーが前記1～16のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーであることを特徴とする静電荷像現像剤。

【0027】18. 現像剤担持体上に形成された現像剤層と静電潜像担持体とを接触させて静電潜像を現像する現像方法において、該現像剤に前記17に記載の静電荷像現像剤を用いることを特徴とする現像方法。

【0028】19. 現像剤担持体或いは静電潜像担持体のいずれか一方が弾性を有し、押圧規制部材によって現像剤担持体上の現像剤の搬送量を制御する現像方法において、前記押圧規制部材の押圧力が10N/m～100N/mの範囲にあり、現像剤に用いるトナーが前記1～16のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーであることを特徴とする現像方法。

【0029】20. トナーとキャリアを含有する現像剤を0.3～10.0mg/cm²の搬送量で現像剤担持体により現像領域に搬送し、現像剤担持体に対向する静電潜像を形成した静電潜像形成体上に、トナーのみを飛

6

翔させて顕像化する現像方法において、該トナーが前記1～16のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーであることを特徴とする現像方法。

【0030】21. 前記18～20のいずれか1項に記載の現像方法を用いることを特徴とする画像形成方法。

【0031】22. 静電潜像形成体上に形成された静電潜像をトナーを含有する現像剤により現像し、該静電潜像形成体上のトナー像を転写材に転写したのち、静電潜像形成体上に残留したトナーをクリーニングし、該クリーニングで回収されたトナーを現像器に搬送するトナーリサイクルを行う画像形成方法において、該トナーが前記1～16のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーであることを特徴とする画像形成方法。

【0032】23. 前記21又は22に記載の画像形成方法を用いることを特徴とする画像形成装置。

【0033】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられるトナーについて記載する。

【0034】本発明のトナーはシリカ内包酸化チタン粒子を外部添加剤（以後、外添剤とも云う）として含有するトナーである。このようなトナーを電子写真方式のトナー或いは現像剤として適用することにより、環境依存性の小さい帯電特性を有するトナー或いは現像剤を得ることができ、高温高湿環境や低温低湿環境でも、良好な電子写真画像を得ることが出来る。又、このようなトナーは電荷のリークも小さく、画像形成初期から安定した帯電特性を示し、階調性の変動、すなわちハーフトーンの濃度上昇、細かい文字の潰れ等が発生しない良好な画像を得ることができる。

【0035】以下、本発明に用いられるシリカ内包酸化チタン粒子について記載する。本発明のシリカ内包酸化チタン粒子はシリカ粒子の表面を酸化チタン粒子又は酸化チタン膜で被覆したシリカ内包酸化チタン粒子である。

【0036】シリカ粒子の表面を酸化チタン粒子又は酸化チタン膜で被覆することにより、通常のシリカ粒子に比し、体積固有抵抗や水分含有量の環境依存性が小さく、これをトナーの外添剤として適用したときには良好な画像形成を可能にするトナーを作製することが出来る。

【0037】ここで酸化チタンの被覆状態はシリカ粒子の表面を全面均一に被覆することが好ましいが、部分的な被覆状態でも効果がある。

【0038】本発明のシリカ内包酸化チタン粒子の酸化チタンの被覆量はシリカ粒子100質量部に対し、酸化チタン5～40質量部が好ましい。特に好ましい範囲は10～30質量部である。酸化チタンの被覆量が5質量部未満では、低温低湿で連続使用した場合、帯電量上昇、濃度低下の問題がある。40質量部より多いと、高温高湿での放置帯電量低下、階調性の変動が大きく、細線が太る、細かい文字が潰れるなどの問題がある。

(5)

7

【0039】本発明のシリカ内包酸化チタン粒子の一次平均粒径は11～120nmが好ましい。この範囲の一次平均粒径を有することで、シリカ内包酸化チタン粒子はトナー母体、すなわち着色粒子に埋没しにくくなり、且つトナーに十分な流動性を付与でき、その結果トナーの帯電量変化が少なく、最終的に得られる画像の階調性変動が少ない。

【0040】なお、シリカ内包酸化チタン粒子の一次平均粒径は、透過型電子顕微鏡により観察して、画像解析により測定されるフェレ径の平均値をいう。

【0041】本発明の酸化チタンで被覆されたシリカ粒子の製造方法について記載する。即ち、シリカ内包酸化チタン粒子は湿式法で作製できる。前記湿式法としては、硫酸法及び塩酸法が挙げられる。湿式法によるシリカ内包酸化チタン粒子の製造例として硫酸法を以下に説明する。

【0042】本発明に用いられる酸化チタンはイルメナイト鉱石等の原料を硫酸に溶解し沈降等により不純物を取り除き、得られた溶液を加水分解するとともに核となるシリカ粒子のシード粒子分散液と混合し、結晶を成長させることで粒子を成長させ、乾燥した後、高温焼成し、最後に解砕を行い本発明のシリカ内包酸化チタン粒子を得ることができる。なお、このままではシリカ内包酸化チタン粒子は親水性が高いため後記する疎水化処理を行うことが好ましい。又、このシリカ内包酸化チタン粒子のBET値等の調整に関しては焼成温度を調整することで行うことができる。数平均一次粒子径は加水分解後の粒子成長段階でのシリカ粒子の分散液濃度等で調整することができる。

【0043】上記シリカ内包酸化チタン粒子の表面を被覆している酸化チタンの結晶構造は、上記の製造条件、例えば焼成温度の条件、加水分解後の粒子成長段階の条件等でアモルファス、ルチル、アナターゼ、混晶等の結晶構造が形成可能であるが、いずれの結晶構造であっても本発明の効果は発揮される。

【0044】本発明のシリカ内包酸化チタン粒子は疎水化し、湿度による帯電特性の変動を抑制するためにシランカップリング剤等の疎水化剤で表面処理することが好ましい。以下に好ましい疎水化の条件について記載する。

【0045】本発明のシリカ内包酸化チタン粒子は該微粒子をESCAで測定したとき、チタン原子の濃度が0.02～5atm%となるように疎水化処理剤で表面処理を行うことが好ましい。0.02atm%未満では、低温低湿で連続使用した場合、帯電量上昇、濃度低下の問題がある。5atm%より大きいと、高温高湿での放置帯電量低下、階調性の変動が大きく、細線が太る、細かい文字が潰れるなどの問題がある。ここで、チタン原子の濃度は、ESCAの測定法により、炭素、酸素、ケイ素、チタン原子を測定し、この4原子の中で、

8

チタン原子の相対的な占有率から求める。

【0046】疎水化処理の方法としては、前述の酸化チタンで被覆されたシリカ粒子を後述する疎水化剤で処理する方法を挙げることができる。疎水化度としては、後述するメタノールウェットビリティで測定した場合の測定値としては40～80が好ましい。

【0047】本発明のシリカ内包酸化チタン粒子の表面を疎水化する疎水化剤としては、例えば各種チタンカップリング剤、シランカップリング剤等のいわゆるカップリング剤やシリコーンオイル等が好ましく、又、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩等の疎水化剤も好ましい。中でもシランカップリング剤を用いた表面処理が最も好ましい。

【0048】以下、これら粒子の疎水化処理を行うための疎水化剤及びその処理方法について説明する。

【0049】上記疎水化処理を行うための疎水化剤としては、例えばテトラブチルチタネート、テトラオクチルチタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルフォニルチタネート、ビス（ジオクチルパイロフォスフェート）オキシアセテートチタネートなどのチタンカップリング剤が挙げられる。さらに、シランカップリング剤としては、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、ヘキサメチルジシラザン、メチルトリメトキシシラン、ノルマルブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、o-メチルフェニルトリメトキシシラン、p-メチルフェニルトリメトキシシランなどが挙げられる。なかでも、トナーに適度な負帯電性を付与する観点からノルマルブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシランが好ましく用いられる。

【0050】また、脂肪酸及びその金属塩としては、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ドデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ペンタデシル酸、ステアリン酸、ヘプタデシル酸、アラキシン酸、モンタン酸、オレイン酸、リノール酸、アラキドン酸などの長鎖脂肪酸があげられ、その金属塩としては亜鉛、鉄、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、ナトリウム、リチウムなどの金属との塩があげられる。

【0051】シリコーンオイルとしては、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイルなどを挙げることができる。

50

(6)

9

【0052】これら化合物は、素材となる酸化チタン粒子、シリカ粒子、或いは酸化チタンで被覆されたシリカ粒子に対して質量で5～40%添加、好ましくは10～35%添加し、被覆することが良い。これらの材料を組み合わせて使用することもできる。又、アンモニウム塩を官能基として有するポリシロキサンで表面処理することもできる。

【0053】本発明のシリカ内包酸化チタン粒子における疎水化度はシリカ内包酸化チタン粒子0.1gを蒸留水50mlに添加し、これを攪拌しながら、この分散液にメタノールを2ml/分の割合でマイクロチューブポンプを用いて添加し、シリカ内包酸化チタン粒子が沈降開始し、完全に湿潤したとき（水面のシリカ内包酸化チタン粒子が水中に分散したとき）のメタノール濃度から求めた。

【0054】シリカ内包酸化チタン粒子を完全に湿潤させる為に必要なメタノールの量をa (ml)とした場合に、下記式により疎水化度が算出される。

【0055】
疎水化度 = $(a / (a + 50)) \times 100 (\%)$

その他、本発明のシリカ内包酸化チタン粒子の好ましい態様について記載する。

【0056】本発明のシリカ内包酸化チタン粒子は30℃80%RH (RH: 相対湿度) の条件下での体積固有抵抗 $10^{11} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 、水分量が0.3～1.3質量%であることが好ましい。 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満では、放置帯電量低下、階調性の変動が大きく、細線が太る、細かい文字が潰れるなどの問題がある。一方、 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ より大きいと、連続使用した場合、帯電量上昇、濃度低下の問題がある。

【0057】上記体積固有抵抗の測定は図1に示すような装置を用いてシリカ内包酸化チタン粒子の静抵抗を測定し、この値を体積固有抵抗とした。同図において、51は測定粒子層（試料層）、52は絶縁性のパイプ、53は黄銅製の重り、54は黄銅製の底板、55は抵抗計である。

【0058】抵抗計の読み値R (Ω)、試料層の断面積S (cm^2) および試料層の厚さt (cm) から次式によって静抵抗を求めた。尚、この測定において500g/ cm^2 の荷重が試料層にかけられる。

【0059】静抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$) = $R \times S / t$

上記水分量の測定は、カールフィッシャー法測定装置「AQS-724」（平沼産業（株）製）により行われ、その際特にサンプリングには注意が必要で以下のように行うのがよい。

【0060】本発明のシリカ内包酸化チタン粒子をそれぞれの環境雰囲気下、すなわち、30℃/80RH%の環境条件下で、専用のパッキン付きネジ付き瓶にサンプルとして採取し、かつその雰囲気中で蓋を閉める。もしその雰囲気中で蓋を閉めないとサンプリングした酸化チ

10

タンで被覆されたシリカ粒子が雰囲気中に左右され正確な水分量が得られない（瞬時にその雰囲気中の水分量になってしまうため）。本発明の酸化チタンで被覆されたシリカ粒子の水分量の測定では、結合力の弱い物理吸着の影響も重要であり、測定には細心の注意が必要である。比較用としてその雰囲気下の大気を採取して測定を行う。

【0061】上記体積固有抵抗、及び水分量の測定はその測定に際し、試料を30℃/80RH%の環境条件下で少なくとも1時間以上放置し、試料の含水量等をこの環境条件下で平衡状態に調整する。

【0062】又、本発明のシリカ内包酸化チタン粒子は一次平均粒径が11～120nm、BET値（BET表面積）が40～200g/ m^2 、疎水化度が40～80%であることが好ましい。

【0063】前記したように一次平均粒径が11～120nmであることにより、トナーに適度な流動性を付与すると共に、シリカ内包酸化チタン粒子がトナー母体、すなわち着色粒子に埋没しにくくなり、その結果トナーの帯電量変化が少なく、その結果得られる画像の階調性変動が少ない。

【0064】又、シリカ内包酸化チタン粒子のBET値が40～200g/ m^2 、疎水化度が40～80%であることにより、該外添剤を用いたトナーは帯電の環境依存性が少なく、感光体へのフィルミングが発生しない。とくに疎水化度40%未満では、トナーの放置帯電量の低下が大きくなりやすく、得られる画像の階調性の変動が大きく、細線が太り、細かい文字が潰れるなどの問題がある。一方、疎水化度80%より大きいと、低湿環境でのトナーの帯電量上昇が大きく、画像濃度の低下が発生しやすい等の問題がある。

【0065】上記BET比表面積の測定は「GEMINI 2375」（島津製作所（株）製）を使用し、窒素吸着法の1点法で測定した。

【0066】本発明のトナーは少なくとも着色粒子とシリカ内包酸化チタン粒子を混合して構成されるが、シリカ内包酸化チタン粒子の配合割合は、着色粒子100質量部に対し0.01～5.0質量部が好ましく、特に、0.01～2.0質量部が好ましい。

【0067】シリカ内包酸化チタン粒子の添加量が少ないと現像に悪影響が発生し、例えば画像濃度が低下する等の問題が発生しやすい。一方、過多であると、現像スリーブや感光体上にトナーの付着が発生し、画像欠陥が発生する。

【0068】次に、本発明に用いられる上記外添剤以外のトナー構成について記載する。本発明のトナーは少なくとも樹脂及び着色剤を含有する着色粒子に外部添加剤を混合して作製される。この外部添加剤を混合する以前の着色粒子は大別して樹脂と着色剤の混練、粉碎による粉碎法と着色粒子を化学的に形成する重合法があるが、本発明のトナーは重合法で作製したトナーを用いること

(7)

11

により、より顕著な効果を発揮できる。即ち重合法で作製したトナーは粒度分布、形状係数分布等のトナー形状をシャープに均一化できることから、シリカ内包酸化チタン粒子の面積密度を均一にでき、外添剤に用いる効果が顕著に現れる。

【0069】以下に、本発明に好ましく用いられる複合樹脂粒子を塩析／融着させたトナーの定義から記載を始める。

【0070】〈定義〉

(1) 本発明のトナーを構成する「複合樹脂粒子」とは、樹脂からなる核粒子の表面を覆うように、当該核粒子を形成する樹脂とは分子量および／または組成の異なる樹脂からなる1または2以上の被覆層が形成されている多層構造の樹脂粒子をいうものとする。

【0071】また、複合樹脂粒子の「中心部（核）」とは、複合樹脂粒子を構成する「核粒子」をいう。

【0072】また、複合樹脂粒子の「外層（殻）」とは、複合樹脂粒子を構成する「1または2以上の被覆層」のうち最外層をいう。

【0073】また、複合樹脂粒子の「中間層」とは、中心部（核）と外層（殻）の間に形成される被覆層をいうものとする。

【0074】複合樹脂粒子の分子量分布は単分散ではなく、また、複合樹脂粒子は、通常、その中心部（核）から外層（殻）にかけて分子量勾配を有している。

(2) 本発明において、複合樹脂粒子を得るための「多段重合法」とは、単量体（n）を重合処理（第n段）して得られた樹脂粒子（n）の存在下に、単量体（n+1）を重合処理（第n+1段）して、当該樹脂粒子

（n）の表面に、単量体（n+1）の重合体（樹脂粒子（n）の構成樹脂とは分散および／または組成の異なる樹脂）からなる被覆層（n+1）を形成する方法をいうものとする。

【0075】ここに、樹脂粒子（n）が核粒子である場合（n=1）には、「二段重合法」となり、樹脂粒子（n）が複合樹脂粒子である場合（n≥2）には、三段以上の多段重合法となる。

(3) 本発明において、「塩析／融着」とは、塩析（粒子の凝集）と融着（粒子間の界面消失）とが同時に起こること、または、塩析と融着とを順次、或いは同時に起こさせる行為をいう。

【0076】塩析と融着とを同時に行わせるためには、複合樹脂粒子を構成する樹脂のガラス転移温度（T_g）以上の温度条件下において粒子（複合樹脂粒子、着色剤粒子）を凝集させる必要がある。

(4) 本発明において、「破碎強度指数」とは、トナー粒子の破碎されやすさを示す指標であって、具体的には、下記の方法により求められる指数をいう。

（方法）トナー（試料）30gと、ガラスビーズ「GB 503M」（東芝パロティーニ社製、粒子径：2mm）

12

100gとを2リットルのポリエチレンポットに入れ、タービュラーミキサーにより60秒間混合攪拌した後、330メッシュの試験篩でガラスビーズを分離除去する。

【0077】そして、混合攪拌前後において、全トナー粒子中における2～4μmの小粒子の個数割合（%）を測定し、下記の式により算出する。

【0078】破碎強度指数＝ $(N-N_0)/60$

（式中、Nは、混合攪拌後における2～4μmの小粒子の個数%であり、N₀は、混合攪拌前における2～4μmの小粒子の個数%である。）

なお、「小粒子の個数%」は、コールターマルチサイザーを用いて測定された値である。具体的には、コールターマルチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェース（日科機製）、パーソナルコンピュータを接続して使用する。前記コールターマルチサイザーにおけるアパーチャーとしては100μmのものをを用いて、2μm以上（例えば2～40μm）のトナーの体積分布を測定して算出した。

【0079】多段重合法によって得られる複合樹脂粒子はその組成および／または分子量が異なる複数の樹脂が存在することになり、当該複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させることにより得られるトナーは、トナー粒子間において、組成・分子量・表面特性のバラツキがきわめて小さい。

【0080】このようなトナー粒子が複数の樹脂組成・分子量から構成されているトナーは破碎強度の高く、本発明の現像剤担持体或いは静電潜像担持体のいずれか一方が弾性を有する、或いは現像剤担持体と静電潜像担持体の間に両担持体間の空隙距離を所定値に設定する位置決め部材を有する現像方法に適用することにより、現像スリーブ上へのトナーが融着が防止され、画像欠陥の発生を防止することが出来る。

【0081】〈複合樹脂粒子〉

本発明のトナーを得るための複合樹脂粒子としては、

(1) 高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、低分子量樹脂から形成される外層（殻）とを有し、前記中心部（核）に離型剤が含有されている複合樹脂粒子、

(2) 高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、中間分子量樹脂から形成される1または2以上の中間層と、低分子量樹脂から形成される外層（殻）とを有し、前記中間層の少なくとも1の層に離型剤が含有されている複合樹脂粒子、(3) 高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、低分子量樹脂から形成される外層（殻）とを有し、前記中心部（核）に結晶性ポリエステルが含有されている複合樹脂粒子、(4) 高分子量樹脂から形成される中心部（核）と、中間分子量樹脂から形成される1または2以上の中間層と、低分子量樹脂から形成される外層（殻）とを有し、前記中間層の少なくとも1の層に結晶性ポリエステルが含有されている複合樹脂粒子

(8)

13

を挙げることができる。

【0082】上記のような複合樹脂粒子を塩析／融着することにより、本発明のトナー中に、高分子量樹脂および低分子量樹脂を導入することができる。

【0083】ここに、複合樹脂粒子の中心部（核）を構成する「高分子量樹脂」は、GPCにより測定される分子量分布において、100,000～1,000,000の範囲にピークまたはショルダーを有する樹脂であり、120,000～500,000の範囲にピークまたはショルダーを有するものであることが好ましい。

【0084】かかる高分子量樹脂を導入することにより、得られるトナーに十分な内部凝集力（高温時の耐オフセット性）を付与することができる。

【0085】また、複合樹脂粒子の外層（殻）を構成する「低分子量樹脂」は、GPCにより測定される分子量分布において、1,000～50,000の範囲にピークまたはショルダーを有する樹脂であり、3,000～20,000の範囲にピークまたはショルダーを有するものであることが好ましい。

【0086】かかる低分子量樹脂を導入することにより、得られるトナーに優れた定着性（画像支持体に対する接着性）を付与することができる。

【0087】複合樹脂粒子の中間層を構成する「中間分子量樹脂」は、GPCにより測定される分子量分布において、25,000～150,000の範囲にピークまたはショルダーを有する樹脂であり、1の複合樹脂粒子の中間層を構成する中間分子量樹脂のピーク分子量は、当該複合樹脂粒子の中心部（核）を構成する高分子量樹脂のピーク分子量と、当該複合樹脂粒子の外層（殻）を構成する低分子量樹脂のピーク分子量との間に存在することが必要とされる。

【0088】これにより、当該複合樹脂粒子の中心部（核）と、外層（殻）との間に分子量勾配が形成される。

【0089】本発明のトナーを構成する樹脂の分子量分布は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）を使用して測定されたスチレン換算の分子量である。

【0090】GPCによる樹脂の分子量の測定方法としては、測定試料0.5～5.0mg（具体的には1mg）に対してTHFを1ml加え、室温にてマグネチックスターラなどを用いて攪拌を行って十分に溶解させる。次いで、ポアサイズ0.45～0.50μmのメンブランフィルターで処理した後にGPCへ注入する。

【0091】GPCの測定条件としては、40℃にてカラムを安定化させ、THFを毎分1mlの流速で流し、1mg/mlの濃度の試料を約100μl注入して測定する。カラムは、市販のポリスチレンジェルカラムを組み合わせて使用することが好ましい。例えば、昭和電工社製のShodex GPC KF-801, 802,

14

803, 804, 805, 806, 807の組合せや、東ソー社製のTSK Gel G1000H, G2000H, G3000H, G4000H, G5000H, G6000H, G7000H, TSK guard columnの組合せなどを挙げることができる。また、検出器としては、屈折率検出器（IR検出器）またはUV検出器を用いることが好ましい。試料の分子量測定では、試料の有する分子量分布を単分散のポリスチレン標準粒子を用いて測定した検量線を用いて算出する。検量線測定用のポリスチレンとしては10点程度用いるとよい。

【0092】本発明のトナーを構成する複合樹脂粒子を得るための重合性単量体としては、ラジカル重合性単量体を必須の構成成分とし、必要に応じて架橋剤を使用することができる。また、「酸性基を有するラジカル重合性単量体」および「塩基性基を有するラジカル重合性単量体」から選ばれた少なくとも1種類の単量体を使用することが好ましい。

（1）ラジカル重合性単量体：ラジカル重合性単量体としては特に限定されるものではなく、要求される特性に応じて、従来公知の単量体を1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0093】かかるラジカル重合性単量体としては、芳香族系ビニル単量体、（メタ）アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体等を挙げることができる。

【0094】芳香族系ビニル単量体としては、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロロスチレン、p-エチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,4-ジクロロスチレン等のスチレン系単量体およびその誘導体が挙げられる。

【0095】（メタ）アクリル酸エステル系単量体としては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、β-ヒドロキシアクリル酸エチル、γ-アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

【0096】ビニルエステル系単量体としては、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等が挙げられる。

50

(9)

15

【0097】ビニルエーテル系単量体としては、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0098】モノオレフィン系単量体としては、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。

【0099】ジオレフィン系単量体としては、例えばブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。

【0100】ハロゲン化オレフィン系単量体としては、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル等が挙げられる。

(2) 架橋剤：トナーの特性を改良するための架橋剤として、ラジカル重合性架橋剤を添加してもよい。かかるラジカル重合性架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有する化合物が挙げられる。

【0101】使用する単量体（単量体混合物）に占めるラジカル重合性架橋剤の割合としては0.1～10質量%であることが好ましい。

(3) 酸性基を有するラジカル重合性単量体：酸性基を有するラジカル重合性単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル等のカルボン酸基含有単量体；ステレンスルホン酸、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチル等のスルホン酸基含有単量体が挙げられる。

【0102】酸性基を有するラジカル重合性単量体の全部または一部は、ナトリウムやカリウム等のアルカリ金属塩またはカルシウムなどのアルカリ土類金属塩の構造であつてもよい。

【0103】使用する単量体（単量体混合物）に占める酸性基を有するラジカル重合性単量体の割合としては0.1～20質量%であることが好ましく、更に好ましくは0.1～15質量%である。

(4) 塩基性基を有するラジカル重合性単量体：塩基性基を有するラジカル重合性単量体としては、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、第4級アンモニウム塩等のアミン系化合物を挙げることができる。かかるアミン系化合物の具体例としては、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、およびこれらの第4級アンモニウム塩、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチル

16

アンモニウム塩、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N, N-ジブチルアクリルアミド、ピペリジルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド；ビニルピリジン、ビニルピロリドン；ビニルN-メチルピリジニウムクロリド、ビニルN-エチルピリジニウムクロリド、N, N-ジアリルメチルアンモニウムクロリド、N, N-ジアリルエチルアンモニウムクロリド等を挙げることができる。

【0104】使用する単量体（単量体混合物）に占める塩基性基を有するラジカル重合性単量体の割合としては0.1～20質量%であることが好ましく、更に好ましくは0.1～15質量%である。

【0105】〔連鎖移動剤〕複合樹脂粒子を構成する樹脂の分子量を調整することを目的として、一般的に用いられる連鎖移動剤を用いることができる。

【0106】連鎖移動剤としては、特に限定されるものではなく、例えばオクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル、ターピノーレン、四臭化炭素およびα-メチルスチレンジイマー等が使用される。

【0107】〔重合開始剤〕複合樹脂粒子を得るためのラジカル重合開始剤は、水溶性のラジカル重合開始剤であれば適宜使用することができる。

【0108】ラジカル重合開始剤の具体例としては、例えば過硫酸塩（過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等）、アゾ系化合物（4, 4'-アゾビス4-シアノ吉草酸およびその塩、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）塩等）、パーオキシド化合物等が挙げられる。

【0109】さらに、上記のラジカル性重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組み合わせレドックス系開始剤とすることができる。レドックス系開始剤を用いることにより、重合活性が上昇して重合温度の低下が図れ、更に重合時間の短縮が期待できる。

【0110】重合温度は、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であれば特に限定されないが、例えば50～90℃の範囲とされる。但し、過酸化水素と還元剤（アスコルビン酸等）との組合せなどの常温開始の重合開始剤を用いることにより、室温またはそれ以上の温度で重合することも可能である。

【0111】〔界面活性剤〕前述のラジカル重合性単量体を使用して重合を行うためには、界面活性剤を使用して水系媒体中に油滴分散を行う必要がある。この際に使用することのできる界面活性剤としては特に限定されるものではないが、下記のイオン性界面活性剤を好適なものとして挙げることができる。

【0112】イオン性界面活性剤としては、スルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリアル

50

(10)

17

アルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3, 3-ジスルホンジフェニル尿素-4, 4-ジアゾビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2, 2, 5, 5-テトラメチルトリフェニルメタン-4, 4-ジアゾビス-β-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム等)、硫酸エステル塩(ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム等)、脂肪酸塩(オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カブロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等)が挙げられる。

【0113】また、ノニオン性界面活性剤も使用することができる。具体的には、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドとポリエチレンオキサイドの組み合わせ、ポリエチレングリコールと高級脂肪酸とのエステル、アルキルフェノールポリエチレンオキサイド、高級脂肪酸とポリエチレングリコールのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレンオキサイドのエステル、ソルビタンエステル等を挙げることができる。

【0114】複合樹脂粒子の重量平均粒径(分散粒子径)は、10~1000nmの範囲にあることが好ましく、更に好ましくは30~300nmの範囲とされる。

【0115】この重量平均粒径は、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製)を用いて測定された値である。

【0116】本発明のトナーを構成する樹脂成分(複合樹脂粒子により導入される樹脂)のガラス転移温度(T_g)は48~74℃の範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは52~65℃である。

【0117】また、当該樹脂成分の軟化点は95~140℃の範囲にあることが好ましい。ここで、樹脂成分のガラス転移点(T_g)とは、DSCにて測定された値を用い、ベースラインと吸熱ピークの傾きとの交点をガラス転移点とする。具体的には、示差走査熱量計を用い、100℃まで昇温しその温度にて3分間放置した後に降下温度10℃/minで室温まで冷却する。次いで、このサンプルを昇温速度10℃/minで測定した際に、ガラス転移点以下のベースラインの延長線と、ピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの間での最大傾斜を示す接線との交点をガラス転移点として示す。

【0118】ここに、測定装置としては、パーキンエルマー社製のDSC-7等を使用することができる。

18

【0119】また、樹脂成分の軟化点とは、フローテスターを使用して測定された値をいう。具体的には、フローテスター「CFT-500」(島津製作所製)を用い、ダイスの細孔の径1mm、長さ1mm、荷重20kg/cm²、昇温速度6℃/minの条件下で1cm³の試料を熔融流出させたときの流出開始点から流出終了点の高さの1/2に相当する温度を軟化点として示す。

【0120】〈離型剤〉本発明のトナーは、最外層以外の領域(中心部または中間層)に離型剤を含有する複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析/融着させて得られる会合型のトナー粒子が好ましい。

【0121】本発明のトナーを構成する離型剤としては、種々の公知のもので、かつ水中に分散することができるものを例示することができる。具体的には、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ワックス、これらオレフィン系ワックスの変性物、カルナウバワックスやライスワックス等の天然ワックス、脂肪酸ビスアミドなどのアミド系ワックスなどを挙げることができる。

【0122】本発明のトナーを構成する好適な離型剤として、下記一般式(1)で示される結晶性のエステル化合物(以下、「特定のエステル化合物」という。)からなるものを挙げることができる。

【0123】一般式(1): $R_1-(OCO-R_2)_n$
(式中、R₁およびR₂は、それぞれ、置換基を有していてもよい炭素数が1~40の炭化水素基を示し、nは1~4の整数である。)

〈特定のエステル化合物〉エステル化合物を示す一般式(1)において、R₁およびR₂は、それぞれ、置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。

【0124】炭化水素基R₁の炭素数は1~40とされ、好ましくは1~20、更に好ましくは2~5とされる。

【0125】炭化水素基R₂の炭素数は1~40とされ、好ましくは16~30、更に好ましくは18~26とされる。

【0126】また、一般式(1)において、nは1~4の整数とされ、好ましくは2~4、さらに好ましくは3~4、特に好ましくは4とされる。

【0127】特定のエステル化合物は、アルコールとカルボン酸との脱水縮合反応により好適に合成することができる。

【0128】特定のエステル化合物の具体例としては、下記に例示化合物(1)~(26)を示す。

【0129】

【化1】

(11)

19

20

- (1) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- (2) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- (3) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{21}-\text{CH}_3$
- (4) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{19}-\text{CH}_3$
- (5) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$
- (6) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$
- (7) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$
- (8) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$
- (9) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{26}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3$
- (10) $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$
- (11) $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$
- (12) $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$
- (13) $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$
- (14) $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$
- (15) $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$

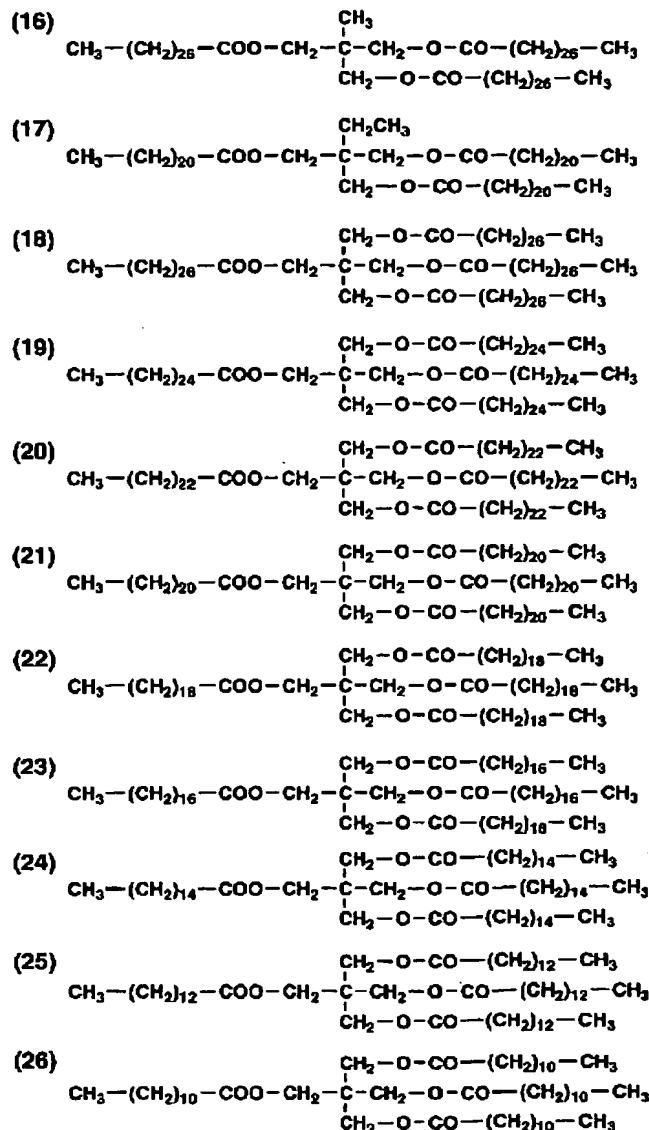
【0130】

【化2】

(12)

21

22



【0131】〈離型剤の含有割合〉本発明のトナーを構成する離型剤の含有割合としては、通常1～30質量%が好ましく、さらに好ましくは2～20質量%、更に好ましくは3～15質量%である。

【0132】〈複合樹脂粒子における離型剤の含有領域〉本発明のトナーにおいて、これを構成する複合樹脂粒子における離型剤は、当該複合樹脂粒子の最外層以外の領域（中心部または中間層）に含有される。

【0133】このように、複合樹脂粒子の最外層には、粒子間接着力を低下させる離型剤が含有されていないので、当該複合樹脂粒子同士は、塩析／融着工程において強固に接着し、破砕強度の高い融着粒子が形成される。

【0134】〈結晶性ポリエステル〉本発明のトナーは、最外層以外の領域（中心部または中間層）に結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させて得られる会合型のトナー粒子が好ましい。

【0135】ここに、樹脂粒子中に含有される結晶性ポ

リエステルは、当該樹脂粒子を融着させて得られるトナーに良好な定着性（画像支持体に対する接着性）を付与する化合物である。

【0136】〈結晶性ポリエステル〉かかる結晶性ポリエステルの融点は50～130℃であることが好ましく、更に好ましくは60～120℃とされる。

【0137】50～130℃の範囲に融点を有する結晶性ポリエステルによれば、得られるトナーにおいて、その全体の熔融粘度を下げる事が可能となり、紙等に対する接着性の向上を図ることができる。しかも、当該結晶性ポリエステルが存在しても、高温側の弾性率が好ましい範囲に維持されるため、良好な耐オフセット性が発揮される。結晶性ポリエステルの融点が50℃未満の場合には、定着性自体は向上するものの、保存性が低下し実用性に問題を生じる。一方、融点が130℃を超える場合には、熔融開始温度が高くなるために、定着性の向上に対する寄与が低く、定着性改良の効果発揮が少なくなる。

(13)

23

【0138】ここに、結晶性ポリエステルは、示差熱量分析装置（DSC）にて測定された値をいう。具体的には、0℃から200℃まで10℃/minの条件で昇温（第一昇温過程）したときに測定される吸熱ピークの最大ピークを示す温度を融点とする。そして、この融点は、後述する「DSCによる第一昇温過程での吸熱ピーク（P₁）」と一致する。

【0139】融点の具体的な測定装置としては、パーキンエルマー社製のDSC-7等を挙げることができる。

【0140】結晶性ポリエステルの数平均分子量は1,500～15,000であることが好ましく、更に好ましくは2,000～10,000とされる。

【0141】1,500～15,000の範囲に数平均分子量を有する結晶性ポリエステルによれば、得られるトナーにおいて、その全体の熔融粘度低下を發揮させるための結着樹脂（無定形高分子）との熔融状態での相溶性が向上され、より低温側での定着性が向上する。この数平均分子量が1,500未満の場合では、結晶性ポリエステルの熔融粘度が過度に低くなり、却って相溶状態が不均一になりやすく、定着性を向上することができにくくなる。一方、数平均分子量が15,000を超える場合には、結晶性ポリエステルの熔融に時間がかかり、この場合でも相溶状態が不均一になるために、定着性の向上効果が低くなってしまう。

【0142】ここに、結晶性ポリエステルの数平均分子量とは、下記の条件に従って測定された分子量から求められる値をいう。

（条件）

- ・使用機種：「LC-6A」（島津製作所社製）
- ・カラム：「ウルトラスタイラジェルPlus」
- ・分析温度：60℃
- ・溶媒：m-クレゾール/クロロベンゼン=3/1（体積比）
- ・検量線：標準ポリスチレン検量線

結晶性ポリエステルの熔融粘度（融点+20℃での熔融粘度）は300dPa・s以下であることが好ましく、更に好ましくは250dPa・s以下とされる。

【0143】熔融粘度が300dPa・s以下である結晶性ポリエステルによれば、得られるトナーにおいて、結着樹脂を含めた全体の熔融粘度を下げるのが可能になり、定着性が向上する。この熔融粘度が300dPa・sを超える場合には、全体の熔融粘度が高くなるために、定着性の向上効果が低くなってしまう。

【0144】ここに、結晶性ポリエステルの熔融粘度（融点+20℃での熔融粘度）とは、コーンプレート粘度計で測定された値をいう。

【0145】結晶性ポリエステルのGPCでのピーク分子量は6,000～50,000とされる。

【0146】結晶性ポリエステルは、DSCによる第一昇温過程での吸熱ピーク（P₁）が50～130℃、特

24

に60～120℃に存在することが好ましい。

【0147】また、結晶性ポリエステルは、DSCによる第一冷却過程での発熱ピーク（P₂）が30～110℃、特に40～120℃に存在することが好ましい。

【0148】ここに、吸熱ピーク（P₁）と、発熱ピーク（P₂）とは、P₁≥P₂の関係が成立する。温度差（P₁-P₂）は、特に制限されるものではないが、50℃以下であることが好ましい。

【0149】上記のような熱的特性を有する結晶性ポリエステルを含有させることにより、優れたオフセット防止効果（広い定着可能温度域）および優れた定着性（高い定着率）を發揮させることができる。

【0150】本発明の効果を發揮させるためには、結着樹脂と結晶性ポリエステルとが互いに独立した状態で存在していることが好ましい。すなわち、結晶性ポリエステルはシャープに溶解し、その熔融した状態で結着樹脂を溶解する作用が働き、結果としてトナー全体の熔融粘度を下げるができ、定着性を向上することができるものである。また、互いに独立して存在することにより、高温側での弾性率の低下を抑えることが可能となるため、耐オフセット性も損なうことがない。

【0151】吸熱ピーク（P₁）が50℃未満に存在する場合には、融解温度が低いために、定着性は向上するものの、耐オフセット性および保存安定性が低下する。

【0152】また、吸熱ピーク（P₁）が130℃を超える範囲に存在する場合には、融解温度が高いために、結着樹脂との溶解温度が高くなり、結果として定着性の向上を図ることができない。

【0153】再結晶化の状態を示す発熱ピーク（P₂）が30℃未満に存在する場合には、かなり低い温度まで冷却しないと再結晶化することができず、そのような物質は、結晶性が低い状態でトナー中に存在することになり、定着性の向上に寄与することができない。

【0154】また、発熱ピーク（P₂）が110℃を超える範囲に存在する場合には、再結晶化する温度が高過ぎて、いわゆる熔融温度も高くなり、低温定着性が損なわれる。

【0155】吸熱ピーク（P₁）および発熱ピーク（P₂）は、示差熱量分析装置（DSC）により測定される。昇温・冷却条件としては、0℃にて1分間放置した後、10℃/minの条件で200℃まで昇温し、その際に測定される最大の吸熱ピークを示す温度をP₁とする。その後、200℃にて1分間放置後、10℃/minの条件で降温し、その際に測定される最大の発熱ピークを示す温度をP₂とする。具体的な測定装置としては、パーキンエルマー社製のDSC-7等を挙げることができる。

【0156】〈結晶性ポリエステルの構成成分〉結晶性ポリエステルとしては、脂肪族ジオールと、脂肪族ジカルボン酸（酸無水物および酸塩化物を含む）とを反応さ

(14)

25

せて得られるポリエステルが好ましい。

【0157】結晶性ポリエステルを得るために使用されるジオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-ブテンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタングリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールZ、水素添加ビスフェノールA等を挙げることができる。

【0158】結晶性ポリエステルを得るために使用されるジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコ酸、イタコン酸、グルタコ酸、n-ドデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸、イソドデシルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n-オクチルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、これらの酸無水物あるいは酸塩化物を挙げることができる。

【0159】特に好ましい結晶性ポリエステルとしては、1, 4-シクロヘキサジメタノールとアジピン酸とを反応して得られるポリエステル、1, 6-ヘキサジオールとセバシン酸とを反応して得られるポリエステル、エチレングリコールとコハク酸とを反応して得られるポリエステル、エチレングリコールとセバシン酸とを反応して得られるポリエステル、1, 4-ブタンジオールとコハク酸とを反応して得られるポリエステルを挙げることができるが、これらのうち、1, 4-シクロヘキサジメタノールとアジピン酸とを反応して得られるポリエステルが最も好ましい。

【0160】〈結晶性ポリエステルの含有割合〉本発明のトナーにおける結晶性ポリエステルの含有割合としては、通常2~25質量%とされ、好ましくは5~20質量%、更に好ましくは8~15質量%とされる。

【0161】〈複合樹脂粒子における結晶性ポリエステルの含有領域〉本発明のトナーにおいて、これを構成する複合樹脂粒子における結晶性ポリエステルは、当該複合樹脂粒子の最外層以外の領域（中心部または中間層）に含有される。

【0162】複合樹脂粒子における結晶性ポリエステルは、当該複合樹脂粒子の最外層以外の領域（中心部または中間層）に含有される。

【0163】このように、複合樹脂粒子の最外層には、粒子間接着力を低下させる結晶性ポリエステルが含有されていないので、当該複合樹脂粒子同士は、塩析/融着工程において強固に接着し、破砕強度の高い融着粒子が形成される。

26

【0164】〈着色剤〉本発明のトナーは、上記の複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析/融着して得られる。

【0165】本発明のトナーを構成する着色剤（複合樹脂粒子との塩析/融着に供される着色剤粒子）としては、各種の無機顔料、有機顔料、染料を挙げることができる。

【0166】無機顔料としては、従来公知のものをを用いることができる。具体的な無機顔料を以下に例示する。

【0167】黒色の顔料としては、例えば、ファーンブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック、更にマグネタイト、フェライト等の磁性粉も用いられる。

【0168】これらの無機顔料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2~20質量%であり、好ましくは3~15質量%が選択される。

【0169】磁性トナーとして使用する際には、前述のマグネタイトを添加することができる。この場合には所定の磁気特性を付与する観点から、トナー中に20~60質量%添加することが好ましい。

【0170】有機顔料及び染料としても従来公知のものをを用いることができる。具体的な有機顔料及び染料を以下に例示する。

【0171】マゼンタまたはレッド用の顔料としては、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド53:1、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。

【0172】オレンジまたはイエロー用の顔料としては、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー180、C. I. ピグメントイエロー185、C. I. ピグメントイエロー155、C. I. ピグメントイエロー156等が挙げられる。

【0173】グリーンまたはシアン用の顔料としては、

(15)

27

C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15:2、C. I. ピグメントブルー15:3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリーン7等が挙げられる。

【0174】また、染料としてはC. I. ソルベントレッド1、同49、同52、同58、同63、同111、同122、C. I. ソルベントイエロー19、同44、同77、同79、同81、同82、同93、同98、同103、同104、同112、同162、C. I. ソルベントブルー25、同36、同60、同70、同93、同95等を用いる事ができ、またこれらの混合物も用いる事ができる。

【0175】これらの有機顔料及び染料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2~20質量%であり、好ましくは3~15質量%が選択される。

【0176】本発明のトナーを構成する着色剤（着色剤粒子）は、表面改質されていてもよい。ここに、表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができ、具体的にはシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等を好ましく用いることができる。

【0177】シランカップリング剤としては、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のアルコキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン等のシロキサン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0178】チタンカップリング剤としては、例えば、味の素社製の「ブレンアクト」と称する商品名で市販されているTTS、9S、38S、41B、46B、55、138S、238S等、日本曹達社製の市販品A-1、B-1、TOT、TST、TAA、TAT、TLA、TOG、TBSTA、A-10、TBT、B-2、B-4、B-7、B-10、TBSTA-400、TTS、TOA-30、TSDMA、TTAB、TTOP等が挙げられる。

【0179】アルミニウムカップリング剤としては、例えば、味の素社製の「ブレンアクトAL-M」等が挙げられる。

【0180】これらの表面改質剤の添加量は、着色剤に対して0.01~20質量%であることが好ましく、更に好ましくは0.1~5質量%とされる。

28

【0181】着色剤粒子の表面改質法としては、着色剤粒子の分散液中に表面改質剤を添加し、この系を加熱して反応させる方法を挙げることができる。

【0182】表面改質された着色剤粒子は、濾過により採取され、同一の溶媒による洗浄処理と濾過処理が繰り返された後、乾燥処理される。

【0183】本発明のトナーを構成するトナー粒子には、荷電制御剤など、離型剤及び/又は結晶性ポリエステル以外の内添剤が含有されていてもよい。

【0184】トナー粒子中に含有される荷電制御剤としては、ニグロシン系染料、ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩、アルコキシル化アミン、第4級アンモニウム塩化合物、アゾ系金属錯体、サリチル酸金属塩あるいはその金属錯体等が挙げられる。

【0185】本発明のトナーは、離型剤を含有する複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析/融着させて得られる会合型のトナー粒子からなる。

【0186】このトナー粒子には、複合樹脂粒子の大きさに相当するサブミクロン領域に、離型剤のドメインが1つ以上存在することになり、当該トナー粒子は、離型剤が微細に分散されたものとなる。

【0187】従って、本発明のトナーには、十分な量の離型剤が導入されるとともに、これを構成するトナー粒子間において、離型剤の存在量にバラツキがない。

【0188】しかも、塩析/融着に供される複合樹脂粒子において、粒子間の接着力を低下させる傾向のある離型剤は、最外層以外の領域（中心部または中間層）に含有され、しかも、当該最外層は、接着性の良好な低分子量樹脂から形成されているので、複合樹脂粒子同士が強固に接着し、破砕強度の高い融着粒子（トナー粒子）が形成される。

【0189】本発明のトナーは、塩析/融着に供される複合樹脂粒子において、粒子間の接着力を低下させる傾向のある結晶性ポリエステルは、最外層以外の領域（中心部または中間層）に含有され、しかも、当該最外層は、接着性の良好な低分子量樹脂から形成されているので、複合樹脂粒子同士が強固に接着し、破砕強度の高い融着粒子（トナー粒子）が形成される。

【0190】さらに、本発明のトナーは、その製造時から表面に凹凸がある形状を有しており、複合樹脂粒子と着色剤粒子とを水系媒体中で融着して得られる会合型のトナーであるために、トナー粒子間における形状および表面性の差がきわめて小さく、結果として表面性が均一となりやすい。このためにトナー粒子間での定着性に差異を生じにくく、定着性も良好に保つことができるものである。

【0191】〈トナーの破砕強度指数〉本発明のトナーは、樹脂と離型剤と着色剤を含有するトナーが好ましく、上記定義による破砕強度指数が0.1~0.8であることが好ましい。本発明のトナーは、樹脂と結晶性が

(16)

29

リエステルと着色剤を含有するトナーが好ましく、上記定義による破砕強度指数が0.1～0.8が好ましい。

【0192】破砕強度指数が0.8を超えるトナーは、十分な耐破砕性を有することができず、そのようなトナーを長期にわたる画像形成に供すると、破砕によって生じた微粉により、フィルミング、カブリ、キャリアスペントなどが発生する。

【0193】一方、破砕強度指数が0.1未満であるトナーは、最低定着温度が高くなる傾向があり、複写機的小型化および低消費電力化などの要請に十分に應えることができない。

【0194】〈トナー粒子の粒径〉本発明のトナーの粒径は、体積平均粒径で3～10 μ mであることが好ましく、更に好ましくは3～8 μ mとされる。この粒径は、後に詳述するトナーの製造方法において、凝集剤（塩析剤）の濃度や有機溶媒の添加量、融着時間、重合体の組成によって制御することができる。

【0195】体積平均粒径が3～10 μ mであることにより、定着工程において、飛翔して加熱部材に付着しオフセットを発生させる付着力の大きいトナー微粒子が少なくなり、また、転写効率が高くなってハーフトーンの画質が向上し、細線やドット等の画質が向上する。

【0196】トナーの体積平均粒径は、コールターカウンターTAA-II、コールターマルチサイザー、SLAD 1100（島津製作所社製レーザー回折式粒径測定装置）等を用いて測定することができる。

【0197】本発明においては、コールターマルチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェース（日科機製）、パーソナルコンピュータを接続して使用した。前記コールターマルチサイザーにおけるアパーチャーとしては100 μ mのものをを用いて、2 μ m以上（例えば2～40 μ m）のトナーの体積分布を測定して粒度分布および平均粒径を算出した。

【0198】さらに、本発明のトナーとしては、3 μ m以下のトナー粒子の割合が20個数%以下であることが好ましく、2 μ m以下のトナー粒子の割合が10個数%以下であることが更に好ましい。このようなトナー粒子（微粉トナー）の量は、大塚電子社製・電気泳動光散乱光度計ELS-800を用いて測定することができる。このように粒径分布を調整するためには、塩析／融着工程での温度制御を狭くすることが好ましい。具体的にはできるだけすばやく昇温する、すなわち、昇温速度を大きくすることである。この条件としては、昇温までの時間としては30分未満、好ましくは10分未満、さらに、昇温速度としては、1～15℃/分が好ましい。

【0199】本発明のトナーとしては、トナー粒子の粒径をD（ μ m）とするとき、自然対数lnDを横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数（ m_1 ）と、前記最頻

30

階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数（ m_2 ）との和（M）が70%以上であるトナーであることが好ましい。

【0200】相対度数（ m_1 ）と相対度数（ m_2 ）との和（M）が70%以上であることにより、トナー粒子の粒度分布の分散が狭くなるので、当該トナーを画像形成工程に用いることにより選択現像の発生を確実に抑制することができる。

【0201】本発明において、前記の個数基準の粒度分布を示すヒストグラムは、自然対数lnD（D：個々のトナー粒子の粒径）を0.23間隔で複数の階級（0～0.23：0.23～0.46：0.46～0.69：0.69～0.92：0.92～1.15：1.15～1.38：1.38～1.61：1.61～1.84：1.84～2.07：2.07～2.30：2.30～2.53：2.53～2.76・・・）に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムであり、このヒストグラムは、下記の条件に従って、コールターマルチサイザーにより測定されたサンプルの粒径データを、I/Oユニットを介してコンピュータに転送し、当該コンピュータにおいて、粒度分布分析プログラムにより作成されたものである。

【0202】〔測定条件〕

（1）アパーチャー：100 μ m

（2）サンプル調製法：電解液〔ISOTON R-11（コールターサイエンティフィックジャパン社製）〕50～100mlに界面活性剤（中性洗剤）を適量加えて攪拌し、これに測定試料10～20mgを加える。この系を超音波分散機にて1分間分散処理することにより調製する。

【0203】又、本発明に適用されるトナーとしては、形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子が65個数%以上であり、形状係数の変動係数が16%以下であるトナーを使用することが好ましい。このようなトナーは帯電量分布がシャープとなっており、帯電性も安定し、良好な画質を長期にわたって形成できる。

【0204】又、本発明に適用されるトナーとしては、トナーの形状係数の変動係数が16%以下であり、且つトナーの個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であることが好ましい。このようなトナーを用いることにより、細線再現性に優れ、高品位な画質を長期にわたって形成することができることを見出した。

【0205】本発明のトナーの形状係数は、下記式により示されるものであり、トナー粒子の丸さの度合いを示す。

【0206】

形状係数＝（（最大径／2）²× π ）／投影面積

ここに、最大径とは、トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。また、投影面積とは、トナー粒

(17)

31

子の平面上への投影像の面積をいう。

【0207】本発明では、この形状係数は、走査型電子顕微鏡により2000倍にトナー粒子を拡大した写真を撮影し、ついでこの写真に基づいて「SCANNING IMAGE ANALYZER」（日本電子社製）を使用して写真画像の解析を行うことにより測定した。この際、100個のトナー粒子を使用して本発明の形状係数を上記算出式にて測定したものである。

【0208】本発明のトナーは形状係数が1.0～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上が好ましく、更に形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上が好ましく、最も好ましくは、70個数%以上である。

【0209】この形状係数が1.0～1.6の範囲にあるトナー粒子が65個数%以上であることにより、現像剤搬送部材などでの摩擦帯電性がより均一となり、過度に帯電したトナーの蓄積が無く、現像剤搬送部材表面よりトナーがより交換しやすくなるために、現像ゴースト等の問題も発生しにくくなる。さらに、トナー粒子が破碎しにくくなって帯電付与部材の汚染が減少し、トナーの帯電性が安定する。

【0210】本発明に用いられるトナーの形状係数の変動係数は下記式から算出される。

変動係数＝ $[S/K] \times 100$ (%)

〔式中、Sは100個のトナー粒子の形状係数の標準偏差を示し、Kは形状係数の平均値を示す。〕

この形状係数の変動係数は16%以下であり、好ましくは14%以下である。形状係数の変動係数が16%以下であることにより、帯電量分布がシャープとなり、画質が向上し、クリーニング特性が改良される。

【0211】このトナーの形状係数および形状係数の変動係数を、極めてロットのバラツキなく均一に制御するために、樹脂粒子（重合体粒子）を重合、融着、形状制御させる工程において、形成されつつあるトナー粒子（着色粒子）の特性をモニタリングしながら適正な工程終了時期を決めてもよい。

【0212】モニタリングするとは、インラインに測定装置を組み込みその測定結果に基づいて、工程条件の制御をするという意味である。すなわち、形状などの測定をインラインに組み込んで、例えば樹脂粒子を水系媒体中で会合あるいは融着させることで形成する重合法トナーでは、融着などの工程で逐次サンプリングを実施しながら形状や粒径を測定し、所望の形状になった時点で反応を停止する。

【0213】モニタリング方法としては、特に限定されるものではないが、フロー式粒子像分析装置FPIA-2000（東亜医用電子社製）を使用することができる。本装置は試料液を通過させつつリアルタイムで画像処理を行うことで形状をモニタリングできるため好適である。すなわち、反応場よりポンプなどを使用し、常時

32

モニターし、形状などを測定することを行い、所望の形状などになった時点で反応を停止するものである。

【0214】本発明のトナーの個数粒度分布および個数変動係数はコールターカウンターTA-IIあるいはコールターマルチサイザー（コールター社製）で測定されるものである。本発明においてはコールターマルチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェース（日科機製）、パーソナルコンピュータを接続して使用した。前記コールターマルチサイザーにおいて使用するアパーチャーとしては100 μ mのものを用いて、2 μ m以上のトナーの体積、個数を測定して粒度分布および平均粒径を算出した。個数粒度分布とは、粒子径に対するトナー粒子の相対度数を表すものであり、個数平均粒径とは、個数粒度分布におけるメジアン径を表すものである。

【0215】トナーの個数粒度分布における個数変動係数は下記式から算出される。

個数変動係数＝ $[S/D_n] \times 100$ (%)

〔式中、Sは個数粒度分布における標準偏差を示し、D_nは個数平均粒径（ μ m）を示す。〕

本発明のトナーの個数変動係数は27%以下が好ましく、更に好ましくは25%以下である。個数変動係数が27%以下であることにより、帯電量分布がシャープとなり、画質が向上し、クリーニング特性が改良される。

【0216】本発明の個数変動係数を制御する方法は特に限定されるものではない。例えば、トナー粒子を風力により分級する方法も使用できるが、個数変動係数をより小さくするためには液中での分級が効果的である。この液中で分級する方法としては、遠心分離機を用い、回転数を制御してトナー粒子径の違いにより生じる沈降速度差に応じてトナー粒子を分別回収し調製する方法がある。

【0217】本発明の角がないトナー粒子とは、電荷の集中するような突部またはストレスにより摩擦しやすいような突部を実質的に有しないトナー粒子を言う。図2は角がないトナー粒子を説明する図である。すなわち、図2(a)に示すように、トナー粒子Tの長径をLとするとときに、半径(L/10)の円Cで、トナー粒子Tの周囲線に対し1点で内側に接しつつ内側をころがした場合に、当該円CがトナーTの外側に実質的にはみださない場合を「角がないトナー粒子」という。「実質的にはみ出さない場合」とは、はみ出す円が存在する突起が1 μ m以下である場合をいう。また、「トナー粒子の長径」とは、当該トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。なお、図2(b)および(c)は、それぞれ角のあるトナー粒子の投影像を示している。

【0218】角がないトナーの測定は次のようにして行った。まず、走査型電子顕微鏡によりトナー粒子を拡大した写真を撮影し、さらに拡大して15,000倍の写

(18)

33

真像を得る。次いでこの写真像について前記の角の有無を測定する。この測定を100個のトナー粒子について行った。

【0219】本発明のトナーにおいて、角がないトナー粒子の割合は50個数%以上であることが好ましく、更に好ましくは70個数%以上である。角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であることにより、現像剤搬送部材などとのストレスにより微細な粒子の発生などがおこりにくくなり、感光体表面に対して過度な付着性を有するトナーの発生を防止することができ、クリーニング特性が向上する。また、摩耗、破断しやすいトナー粒子および電荷の集中する部分を有するトナー粒子が減少することとなり、帯電量分布がシャープとなって、帯電性も安定し、良好な画質を長期にわたって形成できる。

【0220】〈外添剤〉本発明のトナーは前記したシリカ内包酸化チタン粒子の外添剤を含有することを必須条件しているが、シリカ内包酸化チタン粒子以外の外添剤としては特に限定されるものではなく、種々の無機微粒子、有機微粒子および滑剤を挙げることができる。

【0221】外添剤として使用できる無機微粒子としては、従来公知のものを挙げることができる。具体的には、シリカ微粒子、チタン微粒子、アルミナ微粒子等を好ましく用いることができる。これら無機微粒子は疎水性であることが好ましい。

【0222】シリカ微粒子の具体例としては、日本アエロジル(株)製の市販品R-805、R-976、R-974、R-972、R-812、R-809、ヘキスト(株)製のHVK-2150、H-200、キャボット(株)製の市販品TS-720、TS-530、TS-610、H-5、MS-5等が挙げられる。

【0223】チタン微粒子の具体例としては、例えば、日本アエロジル(株)製の市販品T-805、T-604、テイカ(株)製の市販品MT-100S、MT-100B、MT-500BS、MT-600、MT-600SS、JA-1、富士チタン(株)製の市販品TA-300SI、TA-500、TAF-130、TAF-510、TAF-510T、出光興産(株)製の市販品IT-S、IT-OA、IT-OB、IT-OC等が挙げられる。

【0224】アルミナ微粒子の具体例としては、例えば、日本アエロジル(株)製の市販品RFY-C、C-604、石原産業(株)製の市販品TTO-55等が挙げられる。

【0225】外添剤として使用できる有機微粒子としては、数平均一次粒子径が10~2000nm程度の球形の微粒子を挙げることができる。かかる有機微粒子の構成材料としては、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、スチレン-メチルメタクリレート共重合体などの

【0226】外添剤として使用できる滑剤としては、高

34

級脂肪酸の金属塩を挙げることができる。かかる高級脂肪酸の金属塩の具体例としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸銅、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等のステアリン酸金属塩；オレイン酸亜鉛、オレイン酸マンガ、オレイン酸鉄、オレイン酸銅、オレイン酸マグネシウム等のオレイン酸金属塩；パルミチン酸亜鉛、パルミチン酸銅、パルミチン酸マグネシウム、パルミチン酸カルシウム等のパルミチン酸金属塩；リノール酸亜鉛、リノール酸カルシウム等のリノール酸金属塩；リシノール酸亜鉛、リシノール酸カルシウムなどのリシノール酸金属塩等が挙げられる。

【0227】外添剤の添加量としては、トナーに対して0.1~5質量%程度であることが好ましい。

【0228】〈トナー製造方法〉本発明のトナーの製造方法は、最外層以外の領域に離型剤が含有されている複合樹脂粒子を多段重合法により得る工程(I)と、この工程(I)で得られる複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析/融着させる工程(II)を経由することが好ましい。

【0229】又、本発明のトナーの製造方法は、最外層以外の領域に結晶性ポリエステルが含有されている複合樹脂粒子を多段重合法により得る工程(I)と、この工程(I)で得られる複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析/融着させる工程(II)とを経由することが好ましい。

【0230】本発明の製造方法の一例としては、(1)離型剤及び/又は結晶性ポリエステルが最外層以外の領域(中心部または中間層)に含有されている複合樹脂粒子を得るための多段重合工程(I)、(2)複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析/融着させてトナー粒子を得る塩析/融着工程(II)、(3)トナー粒子の分散系から当該トナー粒子を濾別し、当該トナー粒子から界面活性剤などを除去する濾過・洗浄工程、(4)洗浄処理されたトナー粒子を乾燥する乾燥工程、(5)乾燥処理されたトナー粒子に外添剤を添加する工程から構成される。

【0231】以下、各工程について説明する。

〔多段重合工程(I)〕この多段重合工程(I)は、樹脂粒子(n)の表面に、単量体(n+1)の重合体からなる被覆層(n+1)を形成する多段重合法により、複合樹脂粒子を製造する工程である。

【0232】ここに、製造の安定性、および得られるトナーの破碎強度の観点から三段重合以上の多段重合法を採用することが好ましい。

【0233】以下に、多段重合法の代表例である二段重合法および三段重合法について説明する。

(二段重合法)二段重合法は、離型剤及び/又は結晶性ポリエステルを含有する高分子量樹脂から形成される中心部(核)と、低分子量樹脂から形成される外層(殻)とにより構成される複合樹脂粒子を製造する方法である。

【0234】この方法を具体的に説明すると、まず、離

(19)

35

型剤及び／又は結晶性ポリエステルを単量体 (H) に溶解させて単量体溶液を得、この単量体溶液を水系媒体 (界面活性剤の水溶液) 中に油滴分散させた後、この系を重合処理 (第1段重合) することにより、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを含有する高分子量の樹脂粒子 (H) の分散液を調製する。

【0235】次いで、この樹脂粒子 (H) の分散液に、重合開始剤と、低分子量樹脂を得るための単量体 (L) とを添加し、当該樹脂粒子 (H) の存在下に単量体

(L) を重合処理 (第2段重合) することにより、当該樹脂粒子 (H) の表面に、低分子量の樹脂 (単量体 (L) の重合体) からなる被覆層 (L) を形成する。

(三段重合法) 三段重合法は、高分子量樹脂から形成される中心部 (核) と、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを含有する中間層と、低分子量樹脂から形成される外層 (殻) とにより構成される複合樹脂粒子を製造する方法である。

【0236】この方法を具体的に説明すると、先ず、常法に従った重合処理 (第1段重合) により得られた樹脂粒子 (H) の分散液を、水系媒体 (界面活性剤の水溶液) に添加するとともに、当該水系媒体中に、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを単量体 (M) に溶解させてなる単量体溶液を油滴分散させた後、この系を重合処理 (第2段重合) することにより、当該樹脂粒子 (H)

(核粒子) の表面に、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを含有する樹脂 (単量体 (M) の重合体) からなる被覆層 (M) (中間層) を形成してなる複合樹脂粒子

〔高分子量樹脂 (H) - 中間分子量樹脂 (M)〕の分散液を調製する。

【0237】次いで、得られた複合樹脂粒子の分散液に、重合開始剤と、低分子量樹脂を得るための単量体

(L) とを添加し、当該複合樹脂粒子の存在下に単量体 (L) を重合処理 (第3段重合) することにより、当該複合樹脂粒子の表面に、低分子量の樹脂 (単量体 (L) の重合体) からなる被覆層 (L) を形成する。

【0238】この三段重合法において、樹脂粒子 (H) の表面に被覆層 (M) を形成する際に、当該樹脂粒子

(H) の分散液を水系媒体 (界面活性剤の水溶液) に添加するとともに、当該水系媒体中に、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを単量体 (M) に溶解させてなる単量体溶液を油滴分散させた後、この系を重合処理 (第2段重合) する方法を採用することにより、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルの微細かつ均一に分散させることができる。

【0239】なお、樹脂粒子 (H) の分散液の添加処理および、単量体溶液の油滴分散処理については、いずれを先行して実施してもよいし、同時に行ってもよい。

【0240】(イ) 複合樹脂粒子を構成する中間層を形成する際に、複合樹脂粒子の中心部 (核) となる樹脂粒子を界面活性剤の水溶液中に添加した後、当該水溶液中

36

に、離型剤／結晶性ポリエステルを含有する単量体組成物を分散させ、この系を重合処理する態様、(ロ) 複合樹脂粒子を構成する中間層を形成する際に、離型剤／結晶性ポリエステルを含有する単量体組成物を界面活性剤の水溶液中に分散させた後、当該水溶液中に、複合樹脂粒子の中心部 (核) となる樹脂粒子を添加し、この系を重合処理する態様、(ハ) 複合樹脂粒子を構成する中間層を形成する際に、複合樹脂粒子の中心部 (核) となる樹脂粒子を界面活性剤の水溶液中に添加すると同時に、当該水溶液中に、離型剤／結晶性ポリエステルを含有する単量体組成物を分散させ、この系を重合処理する態様が含まれる。

【0241】離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子 (核粒子) または被覆層 (中間層) を形成する方法としては、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルの単量体に溶解させ、得られる単量体溶液を水系媒体中に油滴分散させ、この系を重合処理することにより、ラテックス粒子として得る方法を採用することができる。

【0242】ここで、「水系媒体」とは、水50～100質量%と、水溶性の有機溶媒0～50質量%とからなる媒体をいう。水溶性の有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランを例示することができ、得られる樹脂を溶解しないアルコール系有機溶媒が好ましい。

【0243】離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子または被覆層を形成するために好適な重合法としては、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルの単量体に溶解してなる単量体溶液を、機械的エネルギーを利用して油滴分散させて分散液を調製し、得られた分散液に水溶性重合開始剤を添加して、油滴内でラジカル重合させる方法 (以下、この明細書において「ミニエマルジョン法」という。) を挙げることができる。なお、水溶性重合開始剤を添加することに代えて、または、当該水溶性重合開始剤を添加するとともに、油溶性の重合開始剤を前記単量体溶液中に添加してもよい。

【0244】機械的に油滴を形成するミニエマルジョン法によれば、通常の乳化重合法とは異なり、油相に溶解させた離型剤及び／又は結晶性ポリエステルが脱離することがなく、形成される樹脂粒子または被覆層内に十分な量の離型剤及び／又は結晶性ポリエステルの導入することができる。

【0245】ここに、機械的エネルギーによる油滴分散を行うための分散機としては、特に限定されるものではなく、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス (CLEAR MIX)」(エム・テクニク (株) 製)、超音波分散機、機械式ホモジナイザー、マ

(20)

37

ントンゴーリンおよび圧力式ホモジナイザーなどを挙げることができる。また、分散粒子径としては、10～1000nmとされ、好ましくは50～1000nm、更に好ましくは30～300nmとされる。

【0246】なお、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子または被覆層を形成するための重合法として、乳化重合法、懸濁重合法、シード重合法などの公知の方法を採用することもできる。また、これらの重合法は、複合樹脂粒子を構成する樹脂粒子（核粒子）または被覆層であって、離型剤及び結晶性ポリエステルを含有しないものを得るためにも採用することができる。

【0247】この重合工程（I）で得られる複合樹脂粒子の粒子径は、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定される重量平均粒径で10～1000nmの範囲にあることが好ましい。

【0248】また、複合樹脂粒子のガラス転移温度（ T_g ）は48～74℃の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは52～64℃である。

【0249】また、複合樹脂粒子の軟化点は95～140℃の範囲にあることが好ましい。

〔塩析／融着工程（II）〕この塩析／融着工程（II）は、多段重合工程（I）によって得られた複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させる（塩析と融着とを同時に起こさせる）ことによって、不定形（非球形）のトナー粒子を得る工程である。

【0250】この塩析／融着工程（II）においては、複合樹脂粒子および着色剤粒子とともに、荷電制御剤などの内添剤粒子（数平均一次粒子径が10～1000nm程度の微粒子）を塩析／融着させてもよい。

【0251】着色剤粒子は、表面改質されていてもよい。ここに、表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができる。

【0252】着色剤粒子は、水性媒体中に分散された状態で塩析／融着処理に供される。着色剤粒子が分散される水性媒体は、臨界ミセル濃度（CMC）以上の濃度で界面活性剤が溶解されている水溶液を挙げることができる。

【0253】ここに界面活性剤としては、多段重合工程（I）で使用した界面活性剤と同一のものを使用することができる。

【0254】着色剤粒子の分散処理に使用する分散機は特に限定されないが、好ましくは、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス（CLEAR MIX）」（エム・テクニク（株）製）、超音波分散機、機械的ホモジナイザー、マントンゴーリン、圧力式ホモジナイザー等の加圧分散機、ゲッツマンミル、ダイヤモンドファインミル等の媒体型分散機が挙げられる。

【0255】複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させるためには、複合樹脂粒子および着色剤粒子が分散

38

している分散液中に、臨界凝集濃度以上の塩析剤（凝集剤）を添加するとともに、この分散液を、複合樹脂粒子のガラス転移温度（ T_g ）以上に加熱することが必要である。

【0256】塩析／融着させるために好適な温度範囲としては、（ $T_g + 10$ ）～（ $T_g + 50$ ℃）とされ、特に好ましくは（ $T_g + 15$ ）～（ $T_g + 40$ ℃）とされる。

【0257】また、融着を効果的に行なわせるために、水に無限溶解する有機溶媒を添加してもよい。

【0258】ここに、塩析／融着の際に使用する「塩析剤」としては、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩を挙げることができる。

【0259】塩析剤を構成するアルカリ金属としては、リチウム、カリウム、ナトリウム等が挙げられ、塩析剤を構成するアルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどが挙げられる。これらのうち、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウムが好ましい。

【0260】前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属の対イオン（塩を構成する陰イオン）としては、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、炭酸イオン、硫酸イオン等が挙げられる。

【0261】塩析／融着の際に添加することのできる「水に無限溶解する有機溶媒」としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、アセトン等が挙げられる。これらのうち、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールなどの炭素数が3以下のアルコールが好ましく、特に2-プロパノールが好ましい。

【0262】なお、複合樹脂粒子および着色剤粒子が分散している分散液中に塩析剤を添加する際の当該分散液の温度は、複合樹脂粒子のガラス転移温度（ T_g ）以下であることが好ましく、具体的には5～55℃の範囲であることが好ましく、更に好ましくは10℃～45℃とされる。

【0263】塩析剤を添加するときの分散液の温度が、複合樹脂粒子のガラス転移温度（ T_g ）以上となる場合には、粒径の制御を行うことが困難となり巨大粒子が生成されやすい。

【0264】このように、この塩析／融着工程（II）においては、複合樹脂粒子と着色剤粒子とが分散されてなる分散液の温度が、当該複合樹脂粒子のガラス転移温度（ T_g ）以下のときに、当該分散液を攪拌しながら塩析剤を添加し、その後速やかに当該分散液の加熱を開始して、複合樹脂粒子のガラス転移温度（ T_g ）以上の温度とすることが必要である。

【0265】〔濾過・洗浄工程〕この濾過・洗浄工程では、上記の工程で得られたトナー粒子の分散系から当該

(21)

39

トナー粒子を濾別する濾過処理と、濾別されたトナー粒子（ケーキ状の集合物）から界面活性剤や塩析剤などの付着物を除去する洗浄処理とが施される。

【0266】ここに、濾過処理方法としては、遠心分離法、ヌッチェ等を使用して行う減圧濾過法、フィルタープレス等を使用して行う濾過法など特に限定されるものではない。

【0267】〔乾燥工程〕この工程は、洗浄処理されたトナー粒子を乾燥処理する工程である。

【0268】この工程で使用される乾燥機としては、スプレードライヤー、真空凍結乾燥機、減圧乾燥機などを挙げることができ、静置棚乾燥機、移動式棚乾燥機、流動層乾燥機、回転式乾燥機、攪拌式乾燥機などを使用することが好ましい。

【0269】乾燥処理されたトナー粒子の水分は、5質量%以下であることが好ましく、更に好ましくは2質量%以下とされる。

【0270】なお、乾燥処理されたトナー粒子同士が、弱い粒子間引力で凝集している場合には、当該凝集体を解砕処理してもよい。ここに、解砕処理装置としては、ジェットミル、ヘンシェルミキサー、コーヒーミル、フードプロセッサー等の機械式の解砕装置を使用することができ。

【0271】〔外添剤の添加工程〕この工程は、乾燥処理されたトナー粒子に外添剤を添加する工程である。

【0272】外添剤を添加するために使用される装置としては、タービュラーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサー、V型混合機などの種々の公知の混合装置を挙げることができる。

【0273】本発明のトナーは、着色剤、離型剤、結晶性ポリエステル以外にトナー用材料として種々の機能を付与することのできる材料を加えてもよい。具体的には荷電制御剤等が挙げられる。これらの成分は前述の塩析／融着段階で樹脂粒子と着色剤粒子と同時に添加し、トナー中に包含する方法、樹脂粒子自体に添加する方法等種々の方法で添加することができる。

【0274】荷電制御剤も同様に種々の公知のもので、かつ水中に分散することができるものを使用することができる。具体的には、ニグロシン系染料、ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩、アルコキシル化アミン、第4級アンモニウム塩化合物、アゾ系金属錯体、サリチル酸金属塩あるいはその金属錯体等が挙げられる。

【0275】本発明のトナーは、セミグロス画像を形成するために好適に使用される。ここに、「セミグロス画像」とは、標準光沢度が17～37である画像をいうものとする。本発明において標準光沢度とは、画像形成材料（トナー）が画像形成支持体を90%以上被覆している画像部分において、JIS-Z8741-1983方法2により、入射角75°にてグロスメーターVGS-1D（日本電色工業（株）社製）により測定した値で表

40

す。画像形成材料による画像形成支持体の被覆割合の測定は、高速カラー画像解析装置SPICCA（日本アビオニクス社製）を用いて行った。

【0276】本発明においてセミグロス画像の標準光沢度は17～37とされ、好ましくは17～27とされる。標準光沢度が17未満では、画像の鮮やかさに欠け、十分な質感が得られない。一方、標準光沢度が37を超えると、表面正反射光成分が大きすぎ、十分な質感が得られず、現実性（リアリティ）が不足する。更に、表面が平滑であると内部への入射光量が大きくなり、着色剤の劣化が生じ易く、経時的な画像劣化が生じる。着色剤の劣化に対しては、特に標準光沢度が27以下であることが好ましい。

【0277】〔現像剤の構成〕本発明のトナーは二成分現像剤、非磁性一成分現像剤、磁性一成分現像剤の全てに使用できるが、この中でも二成分現像剤が好適に使用される。

【0278】二成分現像剤を構成するキャリアとしては、鉄、フェライト、マグネタイト等の金属、それらの金属とアルミニウム、鉛等の金属との合金等の従来から公知の材料からなる磁性粒子を用いることができる。特にフェライト粒子が好ましい。

【0279】本発明の二成分現像剤は体積平均粒径12～100μmの磁性粒子（磁性キャリア）とシリカ内包酸化チタン粒子を含有するトナーから構成される。磁性粒子の体積平均粒径は25～60μmのものがより好ましい。キャリアの体積平均粒径の測定は、代表的には湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス（HELOS）」（シンパティック（SYMPATEC）社製）により測定することができる。

【0280】キャリアは、さらに樹脂により被覆されているもの、あるいは樹脂中に磁性粒子を分散せたいわゆる樹脂分散型キャリアが好ましい。コーティング用の樹脂組成としては、特に限定は無いが、例えば、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン／アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、エステル系樹脂あるいはフッ素含有重合体系樹脂等が用いられる。また、樹脂分散型キャリアを構成するための樹脂としては、特に限定されず公知のものを使用することができ、例えば、スチレンアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素系樹脂、フェノール樹脂等を使用することができる。

【0281】〔画像形成方法〕以下、本発明の画像形成方法を図3の画像形成装置を用いて説明する。

【0282】図3は本発明の画像形成装置の一例を示す断面構成図である。4は感光体ドラムであり、アルミニウム製のドラム基体の外周面に有機感光層（OPC）を形成してなるもので矢印方向に所定の速度で回転する。

【0283】図3において、図示しない原稿読み取り装置にて読み取った情報に基づき、半導体レーザ光源1から露光光が発せられる。これをポリゴンミラー2によ

(22)

41

り、図3の紙面と垂直方向に振り分け、画像の歪みを補正するfθレンズ3を介して、感光体面上に照射され静電潜像を形成する。感光体ドラム4は、あらかじめ帯電器5により一様帯電され、像露光のタイミングにあわせて時計方向に回転を開始している。

【0284】感光体ドラム4面上の静電潜像は、現像器6により現像され、形成されたトナー像はタイミングを合わせて搬送されてきた転写材8に転写器7の作用により転写される。さらに感光体ドラム4と転写材8は分離器9により分離されるが、トナー像は転写材8に転写担持されて、定着器10へと導かれ定着される。

【0285】感光体面に残留した未転写のトナー等は、クリーニングブレード方式のクリーニング器11にて清掃され、帯電前露光(ＰＣＬ)12にて残留電荷を除き、次の画像形成のため再び帯電器5により、一様帯電される。

【0286】本発明の画像形成方法ではトナーのコスト低減及び環境衛生の上から特にトナーリサイクル方式とするのが好ましく、該トナーリサイクルを行うための方式としては特に限定されるものではないが、例えば、クリーニング部で回収されたトナーを搬送コンベアあるいは搬送スクリュウによって補給用トナーホッパー、現像器あるいは補給用トナーと中間室によって混合して現像器へ供給する方法等をあげることができる。好ましくは現像器へ直接戻す方式あるいは中間室にて補給用トナーとリサイクルトナーを混合して供給する方式をあげることができる。

【0287】次に図4はトナーリサイクル装置の斜視構成図である。この方式は現像器へリサイクルトナーを直接戻す方式である。

【0288】クリーニングブレード部材13で回収された廃トナーはトナークリーニング器11内の図示しないトナー搬送スクリュウによってトナーリサイクルパイプ14に集められ、更にこのトナーリサイクルパイプの受け口15から現像器6に戻され、再び現像剤として使用される。

【0289】図4は又、本発明の画像形成装置に着脱自在のプロセカートリッジの斜視図でもある。この図4では斜視構造を判りやすくするため感光体ユニットと現像剤ユニットを分離した図面になっているが、これを全部一体化したユニットとして着脱自在に画像形成装置に搭載できる。この場合、感光体ドラム4、現像器6、クリーニング器11及びリサイクル部材が一体となりプロセスカートリッジを構成している。

$$5 \text{ kV/mm} \geq V_{p-p}/D_s \geq 3.5 \text{ kV/mm} \quad (1)$$

ここで、この発明における現像方法において、現像剤搬送部材によって現像領域に搬送される現像剤の搬送量を0.3～10.0mg/cm²に調整したのは、現像剤の搬送量が0.3mg/cm²より少ないと、像担持体に供給されるトナーが不足し、画像濃度が1.3以上に

42

*【0290】又、上記画像形成装置は、感光体ドラム4と、現像器6、クリーニング器11、トナーリサイクルパイプ14やその受け口15を含むリサイクル部材及び図3で示した帯電器5等の少なくとも一つを含むプロセスカートリッジを搭載する形態にすることもできる。

【0291】次に、転写材8は代表的には普通紙であるが、現像後の未定着像を転写可能なものなら、特に限定されず、ＯＨＰ用のPETベース等も無論含まれる。

【0292】〔現像方法〕本発明の画像形成方法に用いられる現像方法について説明する。

【0293】二成分接触現像法

二成分接触現像法とは、現像剤担持体（現像剤搬送部材又は現像スリーブとも云う）上に形成された現像剤層と感光体とを接触させて現像するものであり、この現像方式を構成するために、現像剤の搬送量は適用される電子写真感光体の線速及び現像剤比重によっても異なるが、一般的には20～200mg/cm²の範囲である。

【0294】二成分接触現像方式では感光体ドラム周縁にトナーとキャリアとから成る現像剤を内蔵した現像器が設けられていて、マグネットを内蔵し現像剤を保持して回転する現像スリーブによって現像が行われる。現像器内部は現像剤攪拌部材、現像剤搬送部材、搬送量規制部材（押圧規制部材とも云う）等から構成されており、現像剤は攪拌、搬送されて現像スリーブに供給されるが、その供給量は該搬送量規制部材により制御される。

【0295】薄層現像法

薄層現像法とは、現像剤担持体上に形成された現像剤層が薄層で形成されるものであり、この現像方式は現像剤担持体上に形成された現像剤層と感光体とが接触しない、非接触方式の現像法に最も好ましく適用される。

【0296】本発明においては、トナーとキャリアを含む現像剤を現像剤搬送部材によって像担持体と対向する現像領域に搬送し、この現像領域において振動電界を作用させて現像剤搬送部材から現像剤中のトナーを像担持体に供給して現像を行う現像方法において、上記現像剤搬送部材によって現像領域に搬送される現像剤の搬送量を0.3～10.0mg/cm²に調整すると共に、現像領域に振動電界を作用させるにあたり、現像領域における現像剤搬送部材と像担持体との間の間隔をDs、印加する交流電圧のピーク・トゥー・ピーク値をVp-pとした場合に、下記式(1)に示される範囲の振動電界(Vp-p/Ds)を作用させるようにしたのである。

【0297】

なった充分な画像濃度を有する画像が得られなくなる一方、現像剤の搬送量が10.0mg/cm²より多くなると、現像剤搬送部材によって搬送される現像剤の層厚が厚くなり、現像領域に上記のように振動電界を作用させて現像剤中のトナーを像担持体に供給して現像を行っ

(23)

43

た際に、トナーが供給された後のキャリアにおける電荷の移動が悪くなり、キャリアにカウンターチャージが残り、キャリアが像担持体に付着しやすくなると共に、像担持体に供給されずに飛散するトナーの量が多くなるためである。より好ましい搬送量の範囲は $0.3 \sim 10.0 \text{ mg/cm}^2$ である。

【0298】また、現像剤搬送部材から現像剤中のトナーを像担持体に供給して現像を行うにあたり、現像領域に上記の式(1)に示される範囲の振動電界($V_p - p/D_s$)を作用させるようにしたのは、この振動電界が 3.5 kV/mm より小さいと、トナーが放出された後のキャリアにおける電荷の移動が悪く、キャリアにカウンターチャージが残り、キャリアが像担持体に付着しやすくなる一方、この振動電界が 5 kV/mm より大きくなると、現像剤搬送部材と像担持体との間でリークしやすくなるためである。

【0299】なお、この発明の現像方法においては、前記のような要件を満たしておればよく、現像剤搬送部材によって搬送された現像剤が現像領域において像担持体と非接触の状態であっても、接触している状態であってもよい。

【0300】また、この発明の現像方法において、画像濃度が1.3以上になった十分な画像濃度の画像が得られるようにすると共に、現像時におけるトナー飛散を抑制するためには、上記の現像剤中におけるトナー濃度 *

$$\text{現像剤の搬送量} \times \theta \times (T_c \div 100) \geq 0.5 \text{ mg/cm}^2 \quad (2)$$

また、この発明の現像方法を実施する場合、現像剤に使用するキャリアの磁気力が強すぎると、キャリアが部分的に凝集して、現像剤搬送部材上における現像剤の量にむらが生じてしまい、形成される画像に濃度むらが発生したりして、均一できめの細かい現像が行えなくなる。このため、上記のキャリアとしては、一般に、キャリア一個あたりの平均磁気力が $9.0 \times 10^{-6} \text{ G} \cdot \text{cm}^3$ 以下のものを用いるようにすることが好ましい。なお、このように磁気力が $9.0 \times 10^{-6} \text{ G} \cdot \text{cm}^3$ 以下になったキャリアを用いると、上記のようにキャリアが凝集するということがなく、現像剤搬送部材上に現像剤が均一に分散されるようになり、濃度むら等のない均一できめの細かい現像が行えるようになる。

【0304】この現像方法においては、トナーとキャリアを含む現像剤を現像剤搬送部材によって像担持体と対向する現像領域に搬送し、この現像領域に振動電界を作用させて、上記の現像剤中におけるトナーを像担持体に供給して現像を行うにあたり、現像剤搬送部材によって現像領域に搬送させる現像剤の搬送量を $0.3 \sim 10.0 \text{ mg/cm}^2$ に調整するようにしたため、像担持体にトナーを供給して現像を行う際に、トナーが不足するということがなく、像担持体に十分なトナーが供給されて十分な画像濃度を有する画像が得られるようになると共に、トナーが供給された後にキャリアに残る電荷が速や

44

* (T_c) を $6 \sim 25$ 質量%の範囲に設定することが好ましい。

【0301】また、現像剤搬送部材と像担持体とを現像領域において同方向に移動させながら、現像剤搬送部材から現像剤中のトナーを像担持体に供給して現像を行う場合において、現像剤搬送部材の移動速度 v_1 が像担持体の移動速度 v_2 よりも速くなり過ぎると、像担持体に形成されたトナー像の移動方向後端部において、トナーが現像剤搬送部材における現像剤の磁気ブラシにより掻き取られてかすれるという、いわゆる後端かすれの現象が生じる一方、現像剤搬送部材の移動速度 v_1 が遅すぎると、現像剤搬送部材によって像担持体に導かれる現像剤の量が低下して、現像剤搬送部材から像担持体に供給するトナーが不足し、十分な画像濃度を有する画像が得られなくなるため、現像剤搬送部材と像担持体との移動速度の比 $\theta (=v_1/v_2)$ が $1 \sim 3$ の範囲になるようにすることが好ましい。

【0302】また、上記の現像剤搬送部材による現像剤の搬送量の条件や、現像剤中におけるトナー濃度(T_c)の条件や、現像剤搬送部材と像担持体との移動速度の比 θ の条件を総合的に判断すると、十分な画像濃度を有する画像が得られるようにするためには、下記の式(2)に示される条件を満たすことが好ましい。

【0303】

かに現像剤搬送部材側に移動されて、キャリアにおけるカウンターチャージが少なくなり、像担持体へのキャリアの付着が抑制されるようになり、また像担持体に供給されずに飛散するトナーの量も少なくなる。

【0305】また、この発明における現像方法においては、現像領域に振動電界を作用させて現像剤搬送部材から現像剤中のトナーを像担持体に供給して現像を行うにあたり、前記の式(1)に示される範囲の振動電界を作用させるようにしたため、現像剤搬送部材における現像剤層がほぼ完全に電離して、トナーが放出された後のキャリアにおける電荷の移動がより速やかに行われるようになり、キャリアにカウンターチャージが残ってキャリアが像担持体に付着するということがより一層抑制されると共に、現像剤搬送部材と像担持体との間でリークが発生するというものもない。

【0306】図5は、この現像方法を実施するのに用いた現像器6の一例を示した断面図である。

【0307】この図5に示す現像器6においては、その内部にトナーTとキャリアとを含む現像剤を収容させており、この現像剤を搬送させる現像スリーブ(現像剤搬送部材)21として、複数の磁極 N_1 、 S_1 、 N_2 、 S_2 、 N_3 を有するマグネットローラ21aが内周側に設けられた円筒状の現像スリーブ21を用い、この現像スリーブ21を現像領域において感光体4と適当な間隔 $D_s d$

(24)

45

を介して対向するようにして、回転可能に配置させている。そして、この現像スリーブ21を感光体4とは逆方向、すなわち現像スリーブ21と感光体4とが対向する現像領域では現像スリーブ21と感光体4とが同方向に移動するように回転させ、この現像スリーブ21の回転に伴って現像器6内に収容された現像剤20を、上記のマグネトロローラ21aによる磁力作用により磁気ブラシの状態で感光体側に搬送させるようにしている。

【0308】又、上記の現像スリーブ21には現像バイアス電源22を接続させており、この現像バイアス電源22から交流電圧或いは交流電圧に直流電圧を重畳させた現像バイアス電圧を印加させて、現像領域に振動電界を作用させるようにしている。振動電界としては、前記式(1)に示される範囲の振動電界(V_{p-p}/Ds)を作用させることが好ましい。

【0309】また、上記の現像スリーブ21と感光体4とが対向する現像領域よりも現像剤の搬送方向上流側で、前記のマグネトロローラ21aの磁極N1と対向する位置には、現像スリーブ21と所要間隔を介して磁性ブレード23を設け、この磁性ブレード23によって現像スリーブ21上における現像剤の量を規制するようにしている。

【0310】この現像器6においては、その上部にトナーTを収容させたトナー収容部24を設けており、現像スリーブ21から現像剤中におけるトナーTを感光体4に供給して現像を行った結果、現像器6内における現像剤中のトナー濃度が低下した場合には、このトナー収容部24の下に設けられたトナー補給ローラ25を回転させて、トナー収容部24内に収容されたトナーTを現像器6内に補給させるようにしている。

【0311】そして、このように現像スリーブ21による現像剤の搬送量を調整した後、この現像剤を現像スリーブ21によって感光体4と対向する現像領域に導き、上記の現像バイアス電源22からバイアス電圧を印加させて、この現像領域に振動電界を作用させ、現像スリーブ21によって搬送されてきた現像剤中におけるトナーTを現像スリーブ21から感光体4の潜像部分に供給して現像を行うようにした。

【0312】現像剤担持体或いは静電潜像担持体のいずれか一方が弾性を有し、押圧規制部材によって現像剤担持体上の現像剤の送搬送量を制御する現像方法。

【0313】この現像方法は非磁性一成分トナー非接触現像方式に好ましく適用される。以下に、上記現像方法を図を用いて説明する。

【0314】図6(a)は実施の形態の現像装置付近の構成を示す模式的断面図、(b)は要部詳細図である。図示のように、現像装置110は、現像スリーブ(現像剤担持体)114が感光体ドラム(静電潜像担持体)120と対向するようにして、感光体ドラム120の周面に近接した位置に設けられている。また、現像スリーブ

46

114と感光体ドラム120との間には位置決め部材(0.1mm厚のポリエステルフィルム)116が介挿されており、これにより、現像スリーブ114と感光体ドラム120とのギャップ(空隙)距離Dsを所定値に設定している。

【0315】現像装置110のホッパ112内には、非磁性一成分トナーが収容されており、スクリーや攪拌羽根等により現像装置110内を搬送されて、現像スリーブ114に至る。現像スリーブ114に至ったトナーは、規制部材(例:0.1mm厚のSUS(ステンレススチール)板)115との摩擦により所定の極性に帯電されて現像スリーブ114の周面に薄層状に担持される。この薄層の厚みは規制部材115の素材や押圧力等で定まるが、本例では、感光体ドラム120の周速度を100mm/sec、現像スリーブ114の周速度を200mm/sec、規制部材115が現像スリーブ114を押圧する押圧力を約4g/mmとすることにより、1.5層程度(トナー粒子1.5個分程度の厚み)としている。なお、規制部材115との摩擦帯電によりトナーが所定の極性に帯電されて現像スリーブ114の周面上に薄層状に担持されるプロセスは公知であるため説明は省略する。

【0316】現像スリーブ114は導電性を有するフレキシブルな素材(例:肉厚1mmのポリアミド樹脂)を用いて円筒状(例:直径17mm)に構成されている。現像スリーブ114の内部には径が僅かに現像スリーブ114よりも小さい(例:直径16mm)駆動ローラ113が収容されており、該駆動ローラ113が矢印方向へ回転すると、該駆動ローラ113の外周面と現像スリーブ114の内周面との摩擦力で現像スリーブ114が駆動されて同方向へ回転するように構成されている。また、上述のように、現像スリーブ114はフレキシブルであり、且つ、駆動ローラ113よりも僅かに径が大きいため、若干の弛みが存在する。この弛みは、規制部材115と不図示のガイドベルトとによって、感光体ドラム120と対向している側に於いて発生するように規制されている。このため、現像スリーブ114からの押圧力の一部は上記弛みで吸収され、その結果、現像スリーブ114と感光体ドラム120との間に介挿されている位置決め部材116に対して現像スリーブ114から加わる押圧力は、比較的低压となる。

【0317】現像スリーブ114の周面上に薄層状に担持されたトナーは、現像スリーブ114の回転に伴い搬送されて、現像領域Daに至る。現像領域Daとは、現像スリーブ114の周面上のトナーが、現像バイアス電源装置から印加される現像バイアス電圧Vbと交番電圧とにより形成される電界の作用で、現像スリーブ114の周面から飛翔されてパウダクラウド化され、感光体ドラム120の周面上の静電潜像を現像する領域である。この領域は、現像スリーブ114と感光体ドラム120

(25)

47

のニップ幅 D_a 内の領域でもある。現像バイアス電源装置は、現像バイアス電圧 V_b の設定値（例： $-500V$ 程度）を出力する直流電圧電源と、交番電界（例： $V_p - p$ $2.0kV$ 、周波数 $2kHz$ ）を形成するための交流電源装置とから構成されている。交番電界により現像スリーブから飛翔されたトナーがパウダクラウド化されて感光体上の静電潜像を現像するプロセスについては、例えば、電子写真技術の基礎と応用（電子写真学会編・コロナ社）の158頁～170頁に記載されているように公知であるため、説明は省略する。なお、 $V_p - p$ とは交番電圧波形の振幅の山と谷の差であるピーク・トゥー・ピーク電圧を意味する。

【0318】感光体ドラム120は、本例では、負帯電性の有機感光体で構成される表面を有し、図内矢印方向へ定速回転される光導電性のドラムである。この感光体ドラム120は、不図示の帯電装置により一様な電位（例： $-800V$ 程度）に帯電された後、レーザ等の光学ヘッドにより露光されて電位を減衰される（例： $-100V$ 程度）。つまり、静電潜像が形成される。この静電潜像が上記現像領域 D_a に至ると、上記の電位減衰部分に、前述のようにパウダクラウド化されたトナーが付着して、現像が行われる。

【0319】位置決め部材116は、その先端縁部（図では下端部）116aが前記現像領域 D_a 内に位置し、且つ、該現像領域 D_a の長手方向と平行になるように、現像スリーブ114と感光体ドラム120との間の回転方向上流側の位置（図では上半部側の位置）に介挿されており、現像スリーブ114と感光体ドラム120から圧接されている。これにより、現像スリーブ114と感光体ドラム120のギャップ距離 D_s が所定値に設定されるとともに、先端縁部116aが長手方向に沿って設けられているため画像幅の全域に渡ってギャップ距離 D_s が適正值に設定されている。位置決め部材116は、本例では前述のように $0.1mm$ 厚のポリエステルフィルムが用いられているが、ポリエステルフィルムに限定されない。トナーの摩擦帯電との兼ね合いを考慮して素材を選択してもよく、例えば、トナーの帯電極性と逆極性の帯電系列材料を用いることにより、規制部材115による摩擦帯電を補助もしくは助長するように構成してもよい。また、2層構造として、現像スリーブ114と接触する面を導電性の素材で構成してトナーの帯電極性と同極性の電圧を印加することにより、トナーの付着を防止するとともにトナーの帯電を補助するようにしてもよい。

【0320】また、位置決め部材116は、本例では、図示のように現像スリーブ114と感光体ドラム120の回転の上流側に設けられていて現像領域 D_a 中の上流側の部分を遮蔽しているが、下流側に設けて現像領域 D_a 中の下流側の部分を遮蔽してもよい。本例のように上流側に設けた場合には、位置決め部材116が回転方向

48

に沿うように設けられるため、現像スリーブ114や感光体ドラム120から受ける抵抗が少なくなり、トナーの飛翔に不具合を生じ難いという効果がある。また、現像スリーブ114と感光体ドラム120の少なくとも一方がフレキシブルもしくは弾性を有する場合でも、ギャップ距離 D_s を適正值に設定できる効果がある。

【0321】次に、位置決め部材116の先端縁部116aの位置と、現像スリーブ114～感光体ドラム120間のギャップ距離 D_s と、トナー付着量の関係を説明する。現像スリーブ114の表面からのトナーの飛翔とパウダクラウド化は、主に、ギャップ距離 D_s と、現像領域の回転方向の幅 D_a と、現像バイアス電圧 V_b とによって定まる。また、交番電界を形成する場合であれば、印加電圧波形の振幅差電圧 $V_p - p$ も寄与する。飛翔方式の現像装置を構成する場合、電源側の精度を向上させることは比較的容易であるが、ギャップ距離 D_s を安定して確保することは困難である。このため、本例では、位置決め部材116を用いている。

【0322】通常の電圧設定値（感光体ドラム120の帯電電位 V_o 、減衰電位 V_i 、現像バイアス電位 V_b 、振幅差電圧 $V_p - p$ の各設定値）に於けるギャップ距離 D_s の適正值は、図7(a)の斜線部の範囲（ $0.1 \sim 0.2mm$ ）である。ギャップ距離 D_s を上記範囲に設定することは従来の方式では非常に困難であったが、本例では、図7(a)内の両破線矢印で示される $0 \sim 4mm$ という許容度の大きい範囲がギャップ距離 D_s を設定する際の調整範囲（位置決め部材116の先端縁部116aの調整範囲）となるため、調整が容易である。ここで、先端縁部116aの位置は、図6(a)に示すように、感光体ドラム120の軸芯～現像スリーブ114の軸芯間を結ぶ仮想線を基準位置とし、該仮想線より上方を＋方向、下方を－方向として記述している。

【0323】ギャップ距離 D_s は上述のように位置決め部材116によって容易に適正值に設定できるのであるが、この位置決め部材116の存在によって現像領域の一部（図示の例では上側の部分）が遮蔽されてしまう。このため、感光体ドラム120上でのトナー付着量が低下して現像濃度の低下という不具合を生ずる。十分な印字画像濃度を得るためには $0.7mg/cm^2$ 以上のトナー付着量があればよく、この範囲は、図7(b)中に斜線部として示される。図7(b)より明らかなように、 $1.5mm$ 以上の現像ニップ幅 D_a を確保することで、十分なトナー付着量を得ることができる。

【0324】このため、位置決め部材116の先端縁部116aの位置を、現像ニップ幅 D_a が $1.5mm$ 以上となる範囲（図7(c)中の斜線部の範囲）内に設定する必要がある。これは、図7(c)から明らかなように前記基準位置（仮想線の位置）から $1mm$ 程度下方へ突出した位置を限度（下限）とする範囲である。なお、本例では現像スリーブ114がフレキシブルであるため十

分な現像ニップ幅を確保できるのであるが、静電潜像担持体をフレキシブル（弾性を有する）に例えばベルト状に構成することによっても同様の効果を得ることができる。

【0325】上述の例を種々に変形することが可能である。例えば、交番電界を形成するための振幅電圧差 V_p として100～3000V程度、その周波数として100～10kHz程度、波形として三角波、矩形波を用いることもできる。また、位置決め部材116の厚みとして0.01～0.5mm程度を用い、上述の交番電界と組み合わせて用いることもできる。非磁性のトナーに代えて磁性トナーを用いることもできる。また、フレキシブル現像スリーブに代えて現像ローラを用いるとともに、感光体を弾性を有するように構成することもできる。また、位置決め部材116を非画像印字領域中に脱着することで、現像同時清掃装置として使用することもできる。

【0326】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、文中「部」とは「質量部」を表す。

【0327】シリカ内包酸化チタン粒子1の作製

160g/Lの炭酸ナトリウム溶液中にシリカゾルを加え、続いて、脱鉄処理を行ったメタチタン酸を熱濃硫酸により溶解した硫酸チタニル溶液を、炭酸ナトリウム溶液中に液温が25℃を越えないようにゆっくりと滴下し、pHが10になった時、硫酸チタニルの滴下を止め沈殿を生成させた。

【0328】この沈殿を硫酸根がなくなるまで充分濾過洗浄した後、塩酸を添加し、酸化チタン濃度30g/L、塩酸濃度15g/Lに調整した。この液を加温し85℃で30分熟成し、シリカを内包したチタニアゾルを作製した。その後、4mol/L水酸化ナトリウムにてpH5.5まで中和し濾過水洗を行った後、300℃で脱水焼成してシリカ内包酸化チタン粒子を得た。

【0329】得られたシリカ内包酸化チタン粒子をスラリーとし、湿式粉碎した後、6mol/L塩酸を添加しpHを2.0に調整し、 n -ブチルトリメトキシシランを酸化チタンに対し25質量%（酸化チタン100質量部に対し、 n -ブチルトリメトキシシラン25質量部）添加した。30分間攪拌保持後、4mol/L水酸化ナトリウム水溶液を加えpH6.5まで中和し、濾過、水洗、150℃で乾燥後、気流粉碎机にて微粉碎を行い、疎水性シリカ内包酸化チタン粒子を得た。これを「シリカ内包酸化チタン粒子1」とする。

【0330】「シリカ内包酸化チタン粒子1」は、シリカに対する酸化チタンの構成比が17質量%（シリカ100質量部に対し酸化チタン17質量部と言う意味）、ESCAによるチタン原子の濃度が0.28atm%、珪素原子の濃度が47.14atm%、炭素原子の濃度

が18.00atm%、高温高湿下（30℃80%RH）の体積固有抵抗が $5.4 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$ 、同じく高温高湿下（30℃80%RH）の水分量が0.57質量%、一次粒子径が20nm、BET値が134.9 m^2/g 、疎水化度が61.5%であった。

【0331】シリカ内包酸化チタン粒子2の作製

シリカ内包酸化チタン粒子1の作製において、シリカゾルの粒径、硫酸チタニルの滴下量を変えて、また n -ブチルトリメトキシシランの代わりにオクチルトリメトキシシランで表面処理し、本発明の疎水性シリカ内包酸化チタン粒子を得た。これを「シリカ内包酸化チタン粒子2」とする。

【0332】「シリカ内包酸化チタン粒子2」はシリカに対する酸化チタンの構成比が6.2質量%、ESCAによるチタン原子の濃度が0.06atm%、珪素原子の濃度が52.14atm%、炭素原子の濃度が21.12atm%、高温高湿下（30℃80%RH）の体積固有抵抗が $9.8 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ 、同じく高温高湿下（30℃80%RH）の水分量が0.32質量%、一次粒子径が15nm、BET値が194.3 m^2/g 、疎水化度が76.5%であった。

【0333】シリカ内包酸化チタン粒子3の作製

シリカ内包酸化チタン粒子1の作製において、シリカゾルの粒径、硫酸チタニルの滴下量を変えて、また n -ブチルトリメトキシシランの代わりにデシルトリメトキシシランで表面処理し、本発明の疎水性シリカ内包酸化チタン粒子を得た。これを「シリカ内包酸化チタン粒子3」とする。

【0334】「シリカ内包酸化チタン粒子3」は、シリカに対する酸化チタンの構成比が36.9質量%、ESCAによるチタン原子の濃度が4.15atm%、珪素原子の濃度が45.21atm%、炭素原子の濃度が16.21atm%、高温高湿下（30℃80%RH）の体積固有抵抗が $1.48 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$ 、高温高湿下（30℃80%RH）の水分量が1.26質量%、一次粒子径が95nm、BET値が42.1 m^2/g 、疎水化度が45.1%であった。

【0335】比較用酸化チタン内包シリカ粒子1

硫酸チタニル液（ TiO_2 換算で1.90mol/Lの硫酸チタニルと Fe_2O_3 換算で0.63mol/Lの硫酸鉄を含む。）240mlと水520mlとをオートクレーブに入れ、180℃の温度に加熱し、この温度で1時間保持した。このときの圧力は飽和蒸気圧で9kg/cm 2 であった。次いで、得られた生成物を60℃の温度に冷却した後、濾過し、洗浄し、110℃の温度で乾燥して、形状係数が0.93の球状含水二酸化チタンを得た。この球状含水二酸化チタンを600℃の温度で2時間焼成して二酸化チタンとした後、この100gを水1Lに懸濁させスラリーとし、水酸化ナトリウム水溶液で該スラリーのpHを11.0に調整し、次いでスラリ

(27)

51

一温度を70℃に加温した後、ケイ酸ナトリウム水溶液を30分間で滴下した。引き続きスラリー温度を90℃に加温した後、希硫酸を40分間で滴下してpH7.0に中和し、さらに、60分間保持した。その後脱水、洗浄して緻密なシリカ（酸化チタン100質量部に対してSiO₂として9質量部）を被覆した球状二酸化チタンを得た。次に、シリカを被覆した球状二酸化チタンを内径15cmの回転炉に装入し、炉内を窒素ガスで置換した。その後炉内にメチルアミンガスを5L/分の流速で通気しながら845℃で3時間加熱した。次いで得られた生成物を同雰囲気中で100℃まで冷却し、さらに大気中で常温まで放冷した。得られた粒子を水スラリーとし、湿式粉碎した後、6mol/L塩酸を添加しpHを2.0に調整し、n-ブチルトリメトキシシランを酸化チタンに対し25質量%添加した。30分間攪拌保持後、4mol/L水酸化ナトリウム水溶液を加えpH6.5まで中和し、濾過、水洗、150℃で乾燥後、気流粉碎機にて微粉碎を行い、「比較用酸化チタン内包シリカ粒子1」を得た。

【0336】「比較用酸化チタン内包シリカ粒子1」は、シリカに対する酸化チタンの構成比が13.7質量%、ESCAによるチタン原子の濃度が0atm%、高温高湿下（30℃80%RH）の体積固有抵抗が $2.4 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ 、高温高湿下（30℃80%RH）の水分量が0.9質量%、一次粒子径が24nm、BET値が $135 \text{m}^2/\text{g}$ 、疎水化度が61.0%であった。

【0337】着色粒子1の製造

〔複合樹脂粒子の調製例1〕

(1) 核粒子の調製（第1段重合）：攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた5000mlのセパラブルフラスコに、アニオン系界面活性剤（ドデシルスルホン酸ナトリウム：SDS）7.08gをイオン交換水3010gに溶解させた界面活性剤溶液

（水系媒体）を仕込み、窒素気流下230rpmの攪拌速度で攪拌しながら、内温を80℃に昇温させた。

【0338】この界面活性剤溶液に、重合開始剤（過硫酸カリウム：KPS）9.2gをイオン交換水200gに溶解させた開始剤溶液を添加し、温度を75℃とした後、スチレン70.1g、n-ブチルアクリレート19.9g、メタクリル酸10.9gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下し、この系を75℃にて2時間にわたり加熱、攪拌することにより重合（第1段重合）を行い、ラテックス（高分子量樹脂からなる樹脂粒子の分散液）を調製した。これを「ラテックス（1H）」とする。

【0339】（2）中間層の形成（第2段重合）：攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、スチレン105.6g、n-ブチルアクリレート30.0g、メタクリル酸6.4g、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル5.6gからなる単量体混合液に、前記

52

例示化合物（19）72.0gを添加し、80℃に加温し溶解させて単量体溶液を調製した。

【0340】一方、アニオン系界面活性剤（SDS）

1.6gをイオン交換水2700mlに溶解させた界面活性剤溶液を80℃に加熱し、この界面活性剤溶液に、核粒子の分散液である前記ラテックス（1H）を固形分換算で28g添加した後、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス（CLEAR MIX）」（エム・テクニック（株）製）により、前記例示化合物（19）の単量体溶液を混合分散させ、均一な分散粒子径（284nm）を有する乳化粒子（油滴）を含む分散液（乳化液）を調製した。

【0341】次いで、この分散液（乳化液）に、重合開始剤（KPS）5.1gをイオン交換水240mlに溶解させた開始剤溶液と、イオン交換水750mlとを添加し、この系を80℃にて3時間にわたり加熱攪拌することにより重合（第2段重合）を行い、ラテックス（高分子量樹脂からなる樹脂粒子の表面が中間分子量樹脂により被覆された構造の複合樹脂粒子の分散液）を得た。これを「ラテックス（1HM）」とする。

【0342】（3）外層の形成（第3段重合）：上記のようにして得られたラテックス（1HM）に、重合開始剤（KPS）7.4gをイオン交換水200mlに溶解させた開始剤溶液を添加し、80℃の温度条件下に、スチレン300g、n-ブチルアクリレート95g、メタクリル酸15.3g、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル10.4gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、2時間にわたり加熱攪拌することにより重合（第3段重合）を行った後、28℃まで冷却しラテックス（高分子量樹脂からなる中心部と、中間分子量樹脂からなる中間層と、低分子量樹脂からなる外層とを有し、前記中間層に例示化合物（19）が含有されている複合樹脂粒子の分散液）を得た。このラテックスを「ラテックス（1HML）」とする。

【0343】このラテックス（1HML）を構成する複合樹脂粒子は、138,000、80,000および13,000にピーク分子量を有するものであり、また、この複合樹脂粒子の重量平均粒径は122nmであった。

【0344】〔複合樹脂粒子の調製例2〕

(1) 核粒子の調製（第1段重合）：攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、スチレン105.6g、n-ブチルアクリレート30.0g、メタクリル酸6.4gからなる単量体混合液に、例示化合物（16）72.0gを添加し、80℃に加温し溶解させて単量体溶液を調製した。

【0345】一方、アニオン系界面活性剤（SDS）

1.6gをイオン交換水2700mlに溶解させた界面活性剤溶液を80℃に加熱し、この界面活性剤溶液に、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス（CL

(28)

53

EARMIX)」（エム・テクニク（株）製）により、前記例示化合物（16）の単量体溶液を混合分散させ、均一な分散粒子径（268nm）を有する乳化粒子（油滴）を含む分散液（乳化液）を調製した。

【0346】次いで、この分散液（乳化液）に、重合開始剤（KPS）5.1gをイオン交換水240mlに溶解させた開始剤溶液と、イオン交換水750mlとを添加し、この系を80℃にて3時間にわたり加熱攪拌することにより重合（第1段重合）を行い、ラテックス（高分子量樹脂からなる樹脂粒子の分散液）を調製した。これを「ラテックス（2H）」とする。

【0347】（2）外層の形成（第2段重合）：上記のようにして得られたラテックス（2H）に、重合開始剤（KPS）14.8gをイオン交換水400mlに溶解させた開始剤溶液を添加し、80℃の温度条件下に、スチレン600g、n-ブチルアクリレート190g、メタクリル酸30.0g、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル20.8gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、2時間にわたり加熱攪拌することにより重合（第2段重合）を行った後、28℃まで冷却しラテックス（高分子量樹脂からなる中心部と、低分子量樹脂からなる外層とを有し、前記中心部に例示化合物（16）が含有されている複合樹脂粒子の分散液）を得た。このラテックスを「ラテックス（2HL）」とする。

【0348】このラテックス（2HL）を構成する複合樹脂粒子は、168,000および11,000にピーク分子量を有するものであり、また、この複合樹脂粒子の重量平均粒径は126nmであった。

【0349】〔着色粒子の製造例1～4〕n-ドデシル硫酸ナトリウム59.0gをイオン交換水1600mlに攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、カーボンブラック「リーガル330」（キャボット社製）420.0gを徐々に添加し、次いで、「クレアミックス」（エム・テクニク（株）製）を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液（以下、「着色剤分散液」という。）を調製した。この着色剤分散液における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定したところ、重量平均粒子径で98nmであった。

【0350】複合樹脂粒子の調製例1で得られたラテッ

54

クス（1HML）420.7g（固形分換算）と、イオン交換水900gと、着色剤分散液166gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置、粒径および形状のモニタリング装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌した。内温を30℃に調整した後、この溶液に5mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを11.0に調整した。

【0351】次いで、塩化マグネシウム6水和物12.1gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を、攪拌下、30℃にて10分間かけて添加した。3分間放置した後昇温を開始し、この系を6～10分間かけて90±3℃まで昇温した（昇温速度＝10℃/分）。その状態で、「コールターカウンターTA-II」にて会合粒子の粒径を測定し、体積平均粒径が5.5μmになった時点で、塩化ナトリウム80.4gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させ、さらに、熟成処理として液温度85±2℃にて0.5～15時間にわたり加熱攪拌することにより融着を継続させた。その後、8℃/分の条件で30℃まで冷却し、塩酸を添加してpHを2.0に調整し、攪拌を停止した。生成した会合粒子をスッチェを用いて濾過し、イオン交換水で繰り返し洗浄し、その後、フラッシュジェットドライヤーを用いて吸気温度60℃にて乾燥させ、ついで流動層乾燥機を用いて60℃の温度で乾燥させ、離型剤〔例示化合物（19）〕を含有する着色粒子を得た。前記塩析／融着段階および形状制御工程のモニタリングにおいて、攪拌回転数、および加熱時間を制御することにより、形状および形状係数の変動係数を制御し、粒径および粒度分布の変動係数を任意に調整して、表1に示す形状特性および粒度分布特性からなる着色粒子1～4を得た。

【0352】〔着色粒子の製造例5～7〕ラテックス（1HML）に代えて、複合樹脂粒子の調製例2で得られたラテックス（2HL）420.7g（固形分換算）を使用し、熟成処理時間を変更したこと以外は着色粒子製造例1～4と同様にして、表1に示す形状特性および粒度分布特性からなる着色粒子5～7を得た。

【0353】着色粒子1～7の各々について、破碎強度指数を測定した。結果を下記表1に示す。

【0354】

【表1】

(29)

55

56

着色粒子 番号	形状係数 1.0~1.6の割合 (%)	形状係数 1.2~1.6の割合 (%)	形状係数の 変動係数 (%)	角がない トナー粒子の割合 (%)	個数平均粒径 (μm)	個数分布の 変動係数 (%)	σ_1 と σ_2 との和M (%)	破碎 指数
着色粒子1	77.1	68.6	14.9	77	5.7	25.9	78	0.26
着色粒子2	70.2	61.6	15.7	58	5.7	24.8	68.3	0.42
着色粒子3	76.5	67.9	15.4	48	5.8	26.4	65.2	0.12
着色粒子4	73.2	61.6	15.7	45	5.8	26.1	58.8	0.33
着色粒子5	70.2	61.6	15.7	42	5.8	26.4	67.4	0.77
着色粒子6	63.7	60.5	17.2	54	5.7	26.5	67.5	0.71
着色粒子7	70.9	68.2	14.9	47	5.5	28.9	67.5	0.64

【0355】トナー1~9、及び比較用トナー1、2の作製

以上のようにして得られた着色粒子1~7の各々100質量部に、表2に示すシリカ内包酸化チタン粒子1~3を1.0質量部とステアリン酸亜鉛0.1質量部となる割合で添加し、ヘンシェルミキサーにより混合し、本発明のトナー1~9を作製した。なお、ヘンシェルミキサーの回転翼の周速を30m/秒とし、20℃のジャケット冷却水を流して30分間混合した。

【0356】なお、比較用トナーとして着色粒子1、100質量部に疎水性シリカ（数平均一次粒子径=10nm、疎水化度=63）を1.0質量部となる割合で添加するとともに、疎水性酸化チタン（数平均一次粒子径=*

*25nm、疎水化度=60）を0.8質量部、ステアリン酸亜鉛0.1質量部となる割合で添加し、ヘンシェルミキサーにより同様に混合した。これを比較用トナー1とする。

【0357】さらに、比較用トナーとして着色粒子1に比較用酸化チタン内包シリカ粒子1を添加した以外は同様にして、比較用トナー2を得た。

【0358】なお、これらの着色粒子について、外部添加剤の添加によっては、その形状および粒径は変化しない。

【0359】

【表2】

トナー	着色粒子	外部添加剤の種類
トナー1	1	シリカ内包酸化チタン粒子1
トナー2	1	シリカ内包酸化チタン粒子2
トナー3	1	シリカ内包酸化チタン粒子3
トナー4	2	シリカ内包酸化チタン粒子1
トナー5	3	シリカ内包酸化チタン粒子1
トナー6	4	シリカ内包酸化チタン粒子1
トナー7	5	シリカ内包酸化チタン粒子1
トナー8	6	シリカ内包酸化チタン粒子1
トナー9	7	シリカ内包酸化チタン粒子1
比較用トナー1	1	シリカ、チタン単体粒子併用
比較用トナー2	1	比較用酸化チタン内包シリカ粒子

【0360】キャリア1及び2の作製

キャリア1の作製

フェライト芯材の製造

MnOを22mol%、Fe₂O₃を78mol%を、湿式ボールミルで2時間粉碎、混合し乾燥させた後に、900℃で2時間保持することにより仮焼成し、これをボールミルで3時間粉碎しスラリー化した。分散剤及びバインダーを添加し、スプレードライヤーにより造粒、乾燥し、その後1200℃、3時間本焼成を行い、体積固有抵抗4.3×10⁸Ωcmのフェライト芯材粒子を得た。

【0361】樹脂被覆工程

まず、界面活性剤として炭素数12のアルキル基を有するペンゼンスルホン酸ナトリウムを用いた水溶液媒体中の濃度を0.3質量%とした乳化重合法により、シクロ

ヘキシルメタクリレート/メチルメタクリレート（共重合比5/5）の共重合体を合成し、体積平均一次粒径0.1 μm 、重量平均分子量（Mw）200,000、数平均分子量（Mn）91,000、Mw/Mn=2.2、軟化点温度（T_{sp}）230℃及びガラス転移温度（T_g）110℃の樹脂微粒子を得た。なお、前記樹脂微粒子は、乳化状態において、水と共沸し、残存モノマール量を502PPMとした。

【0362】次に、フェライト芯材粒子100質量部と、前記樹脂微粒子2質量部とを、攪拌羽根付き高速攪拌混合機に投入し、120℃で30分間攪拌混合して、機械的衝撃力の作用を使用して体積平均粒径31 μm 、体積平均で45 μm 以上の成分が3.5質量%、飽和磁化29.4 $\mu\text{Wb}\cdot\text{m}/\text{kg}$ の樹脂被覆キャリアを得た。なお、得られた樹脂被覆キャリアの被覆樹脂全体に

(30)

57

に対する残存モノマー量は150PPM、被覆樹脂全体に対する残存界面活性剤量は、24PPMであった。

【0363】キャリア2の作製

重量平均分子量Mwが200000、数平均分子量Mnが8000、ガラス転移点Tgが59°、酸価が11のスチレン-アクリル系樹脂と、粒径が0.4μm、飽和磁化75.4μWb・m/kg、保持力10エルステッドのマグネタイトとをそれぞれ所定の割合でヘンシェルミキサーで混合し、この混合物を2軸の押し出し機で熔融混練し、この混練物を冷却させた後、それぞれこの混練物を粗粉碎し、ジェットミルで微粉碎し、風力分級機により分級して、体積平均粒径15.2μmのバインダー型のキャリアを得た。

*

58

*【0364】現像剤の作製

表3に示すようにトナー1～9および比較用トナー1、2をキャリア1とトナー濃度6質量%となるよう混合し、現像剤1～9、及び比較用現像剤1、2を得た。

【0365】また、トナー1～3および比較用トナー1、2をキャリア2とトナー濃度10質量%となるよう混合し、現像剤10～12、及び比較用現像剤3、4を得た。

【0366】又、キャリアを使用しない現像剤（トナー）として現像剤13～15、及び比較用現像剤5、6を得た。

【0367】

【表3】

実施例	外部添加剤の種類	現像方法	トナーNo.	キャリアNo.	現像剤No.
実施例1	シリカ内包酸化チタン粒子1	※1	1	キャリア1	1
実施例2	シリカ内包酸化チタン粒子2	※1	2	キャリア1	2
実施例3	シリカ内包酸化チタン粒子3	※1	3	キャリア1	3
実施例4	シリカ内包酸化チタン粒子1	※1	4	キャリア1	4
実施例5	シリカ内包酸化チタン粒子1	※1	5	キャリア1	5
実施例6	シリカ内包酸化チタン粒子1	※1	6	キャリア1	6
実施例7	シリカ内包酸化チタン粒子1	※1	7	キャリア1	7
実施例8	シリカ内包酸化チタン粒子1	※1	8	キャリア1	8
実施例9	シリカ内包酸化チタン粒子1	※1	9	キャリア1	9
比較例1	シリカ、チタン単体粒子併用	※1	比較用1	キャリア1	比較用1
比較例2	比較用酸化チタン内包シリカ粒子	※1	比較用2	キャリア1	比較用2
実施例10	シリカ内包酸化チタン粒子1	※2	1	キャリア2	10
実施例11	シリカ内包酸化チタン粒子2	※2	2	キャリア2	11
実施例12	シリカ内包酸化チタン粒子3	※2	3	キャリア2	12
比較例3	シリカ、チタン単体粒子併用	※2	比較用1	キャリア2	比較用3
比較例4	比較用酸化チタン内包シリカ粒子	※2	比較用2	キャリア2	比較用4
実施例13	シリカ内包酸化チタン粒子1	※3	1	未使用	13
実施例14	シリカ内包酸化チタン粒子2	※3	2	未使用	14
実施例15	シリカ内包酸化チタン粒子3	※3	3	未使用	15
比較例5	シリカ、チタン単体粒子併用	※3	比較用1	未使用	比較用5
比較例6	比較用酸化チタン内包シリカ粒子	※3	比較用2	未使用	比較用6

※1：トナーリサイクル、二成分接触現像法(図4)

※2：薄層現像法(非接触現像)(図5)

※3：現像担持体が弾性を有する現像方法(非磁性一成分現像)(図6)

【0368】画像評価

表3に記したように現像剤と画像形成法の組み合わせにより、電子写真複写機を用いた画像評価を行った。尚、この画像評価の感光体としては市販品の有機感光体を用いた。

【0369】尚、表3の薄層形成現像法（実施例10～12、及び比較例3、4）の現像剤層は3.1mg/cm²の搬送量に調整した。一方、非磁性一成分現像機法（実施例13～15、及び比較例5、6）では押圧規制部材の押圧力は、21N/mとした。

【0370】画像評価項目

高温高湿環境下（温度33℃、80%RH）および低温低湿下（温度10℃、相対湿度20%）において、実写テストを行うことにより、最高画像濃度、網点画像濃

度、ライン幅を測定し、文字潰れ発生状況について評価した。結果を表4に示す。

【0371】〔測定方法および評価方法〕

（1）最高画像濃度：25mm×25mmのソリッド画像を形成し、マクベス反射濃度計「RD-918」を用いて転写紙白地部に対する相対画像濃度を測定した。

【0372】画像は、高温高湿環境下（温度33℃、80%RH）と低温低湿下（温度10℃、相対湿度20%）でそれぞれ形成し、最高画像濃度の差を「環境差」として評価した。

【0373】（2）10%網点の濃度：25mm×25mmの10%網点画像部について、マクベス反射濃度計「RD-918」を用いて白地部に対する相対画像濃度を測定した。

(31)

59

【0374】高温高湿環境下（温度33℃、80％RH）で連続1000枚の印字テストを行い、その後、三日間装置を停止した後、再び10％網点画像を形成し、濃度の上昇分を測定した。

【0375】10％網点濃度の評価は、放置によるトナーの帯電量リークの大きさを評価するために行ったもので、濃度変化が0.10以内であれば画質変化は少なく問題ないといえる。

【0376】（3）ライン幅：2ドットラインの画像信号に対応するライン画像のライン幅を印字評価システム「RT2000」（ヤーマン（株）製）によって測定した。

【0377】高温高湿環境下（温度33℃、80％RH）で連続1000枚の印字テストを行い、その後三日間装置を停止した後、再びライン画像を形成し、ライン*

60

* 幅の増加分を測定した。ライン幅の変化は、放置によるトナーの帯電量リークの大きさを評価するために行ったもので、ライン幅の変化が10μm未満であれば、問題ないといえる。

【0378】（4）文字潰れ

3ポイント、5ポイントの文字画像を形成し、下記の判断基準で評価した。

【0379】「◎」：3ポイント、5ポイントとも明瞭であり、容易に判読可能

「○」：3ポイントは、一部判読不能な文字が発生、5ポイントは明瞭であり、容易に判読可能

「×」：3ポイントは、殆どの文字が判読不能。5ポイントも、一部あるいは全部が判読不能な状態

【0380】

【表4】

実施例 No.	最高画像濃度			10%網点濃度			ライン幅(μm)			文字潰れ	
	高温高湿 環境	低温低湿 環境	環境差	1000枚 印字後	3日 放置後	差分	1000枚 印字後	3日 放置後	差分	1000枚 印字後	3日 放置後
実施例1	1.42	1.41	0.01	0.11	0.14	0.03	190	192	2	◎	◎
実施例2	1.39	1.37	0.02	0.12	0.14	0.02	191	193	2	◎	◎
実施例3	1.39	1.37	0.02	0.11	0.15	0.04	190	190	0	◎	◎
実施例4	1.35	1.31	0.04	0.13	0.18	0.05	191	192	1	◎	◎
実施例5	1.36	1.32	0.04	0.14	0.19	0.05	190	194	4	◎	◎
実施例6	1.34	1.3	0.04	0.14	0.21	0.07	191	195	4	◎	○
実施例7	1.33	1.3	0.03	0.15	0.22	0.07	192	196	4	◎	○
実施例8	1.34	1.3	0.04	0.12	0.19	0.07	192	199	7	◎	○
実施例9	1.37	1.3	0.07	0.11	0.19	0.08	193	198	5	◎	○
比較例1	1.31	1.09	0.22	0.11	0.32	0.21	187	220	33	○	×
比較例2	1.32	1.11	0.21	0.12	0.31	0.19	191	223	32	○	×
実施例10	1.36	1.36	0	0.11	0.13	0.02	189	194	5	◎	◎
実施例11	1.34	1.33	0.01	0.13	0.17	0.04	191	197	6	◎	○
実施例12	1.35	1.33	0.02	0.12	0.16	0.04	190	197	7	◎	○
比較例3	1.31	1.05	0.26	0.11	0.33	0.22	188	223	35	○	×
比較例4	1.32	1.14	0.18	0.13	0.34	0.21	189	222	33	○	×
実施例13	1.35	1.35	0	0.11	0.13	0.02	191	192	1	◎	◎
実施例14	1.34	1.3	0.04	0.13	0.17	0.04	192	196	4	◎	○
実施例15	1.33	1.3	0.03	0.12	0.16	0.04	195	199	4	◎	○
比較例5	1.31	1.06	0.25	0.11	0.32	0.21	187	221	34	○	×
比較例6	1.3	1.12	0.18	0.13	0.34	0.21	188	222	34	○	×

【0381】表4から明らかなように、シリカ内包酸化チタン粒子をトナーの外添剤として用いた本発明のトナー及び現像剤はトナーリサイクル画像形成方法、薄層現像法、及び非磁性1成分現像法のいずれの画像形成においても、温湿度の環境による画像濃度の変化が小さく、10％網点の濃度、ライン幅、文字潰れの評価も良好な結果を示しているのに対し、外添剤として、シリカと酸化チタンを単に併用した比較例1、3、5、或いは酸化チタン内包シリカ微粒子を用いた比較例2、4、6のトナー及び現像剤はトナーリサイクル画像形成方法、薄層現像法、及び非磁性1成分現像法のいずれの画像形成において、温湿度の環境による画像濃度の変化が大きく、10％網点の濃度、ライン幅、文字潰れの評価も本発明のトナー及び現像剤に比し、劣っている。

【0382】

【発明の効果】実施例からも明らかなように、本発明のシリカ内包酸化チタン粒子を外添剤としたトナーを用いることにより、温湿度の環境変化にも変動が小さい良好な画像が得られ、また、一旦画像形成を中断しても、その間のトナー帯電量のリークが少なく、再開後も良好な画像を達成することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】各粒子の抵抗を測定する装置の概要図。

【図2】角がないトナー粒子を説明する図である。

【図3】本発明の画像形成装置の一例を示す断面構成図である。

【図4】トナーのリサイクル部材斜視構成図である。

【図5】現像方法を実施するのに用いた現像器の一例を

(32)

61

示した断面図である。

【図6】実施の形態の現像装置の模式的断面図 (a) と、(a) の要部詳細図 (b)。

【図7】位置決め部材の先端の位置とギャップ距離との関係を示す特性図 (a)、現像ニップ幅と感光体ドラム上のトナー付着量との関係を示す特性図 (b)、位置決め部材の先端の位置と現像ニップ幅との関係を示す特性図 (c)。

【符号の説明】

1 半導体レーザー光源

2 ポリゴンミラー

3 $f\theta$ レンズ

4 感光体ドラム

5 帯電器

6 現像器

7 転写器

8 転写紙

9 分離器

11 クリーニング器

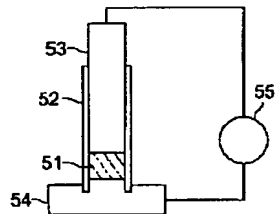
13 クリーニングブレード部材

10 14 トナーリサイクルパイプ

15 トナーリサイクルパイプの受口

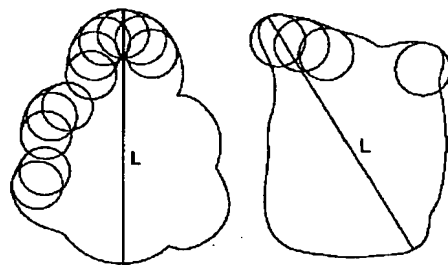
62

【図1】

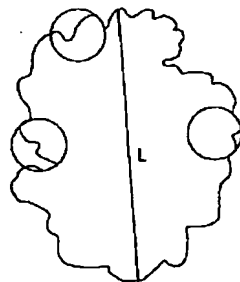


【図2】

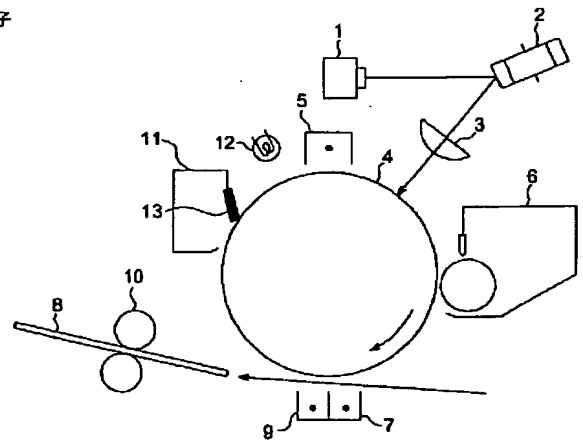
(a) 角がないトナー粒子 (b) 角があるトナー粒子



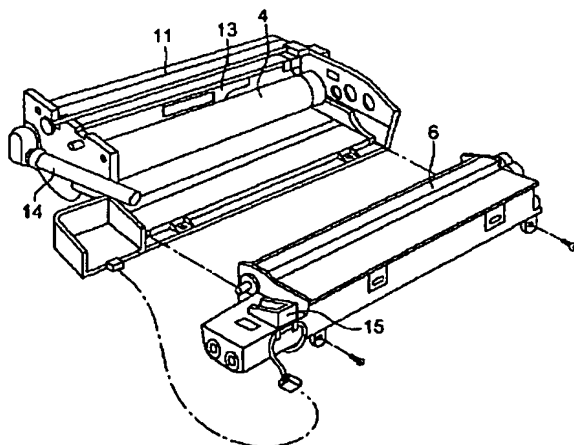
(c) 角があるトナー粒子



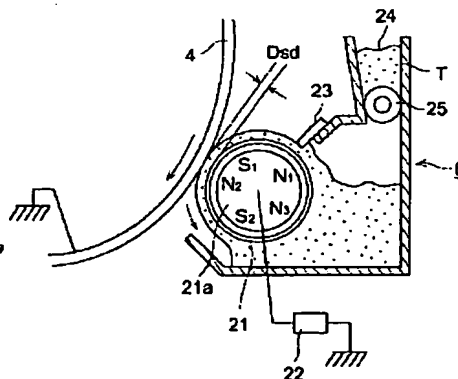
【図3】



【図4】

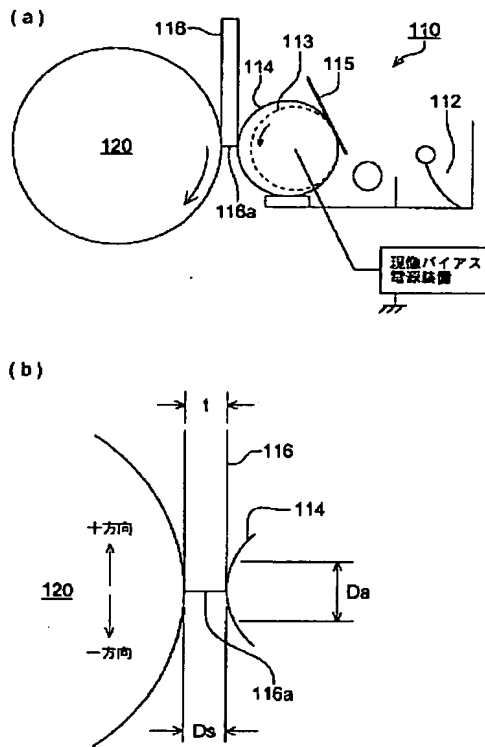


【図5】

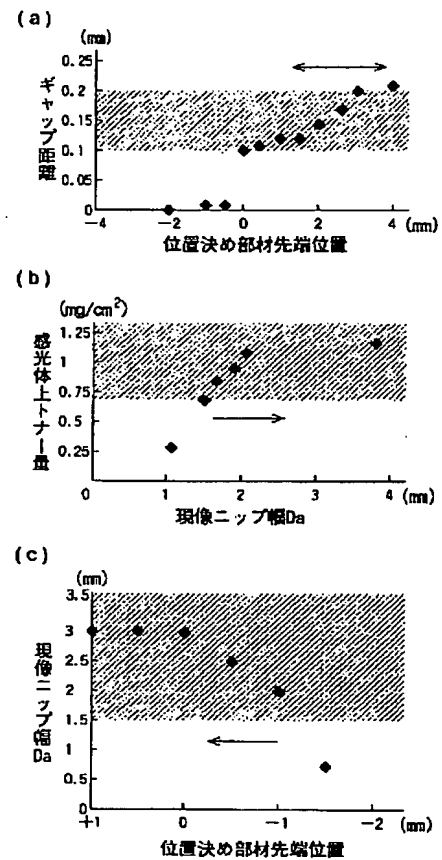


(33)

【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
G 0 3 G 15/08識別記号
5 0 1
5 0 4
5 0 7F I
G 0 3 G 15/08
9/08
15/08

テーマコード* (参考)

5 0 4 A
3 8 1
3 8 4
5 0 7 LF ターム (参考) 2H005 AA08 AA15 AB03 AB06 CA26
DA07 EA01 EA05 EA07 EA10
FA01
2H077 AA37 AD06 AD13 AD17 EA03
EA15 FA21